Postverlagsort Leipzig

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

UNTER MITWIRKUNG VON

A. BUTENANDT BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE BERLIN-DAHLEM · F. K. DRESCHER-KADEN GÖTTINGEN · H. v. FICKER WIEN · R. GRAMMEL STUTTGART

O. HAHN BERLIN-DAHLEM · M. HARTMANN BERLIN-DAHLEM · F. KÖGL UTRECHT · M. v. LAUE BERLIN · E. v. d. PAHLEN POTSDAM

F. SAUERBRUCH BERLIN · H. SPEMANN FREIBURG I. BR. · H. STILLE BERLIN · F. v. WETTSTEIN BERLIN-DAHLEM

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE
UND
ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 18 (SEITE 257—272) 2. MAI 1941 29. JAHRGANG

INHALT:

Ergebnisse und Probleme aus der Chemie, physikalischen Chemie und Physik der makromolekularen Stoffe. Von E. HUSEMANN, E. PLÖTZE und G. V. SCHULZ. (Mit 3 Figuren) 257

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Konvektive Anreicherung gelöster Stoffe. Von NILS GRALÉN und THE SVEDBERG. (Mit 1 Figur) 270

Über experimentelle chromatische Adaptation bei grünen und braunen Meeresalgen. Von K. MOTHES und H. SAGROMSKY 271

BESPRECHUNG:

Festschrift für ELIS STRÖMGREN. Astronomical Papers, dedicated to Elis Strömgren. (Ref.: H. Kienle) 272

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten

Unter Mitwirkung von

A. Butenandt Berlin · **F. Kögl** Utrecht · **E. Späth** Wien

Herausgegeben von

L. Zechmeister Pécs

Jährlich erscheinen 2 Bände im Umfang von je etwa 320—400 Seiten

Zuletzt erschien:

Dritter Band

Mit 10 Abbildungen im Text. VI, 252 Seiten. 1939. RM 19.60

Inhaltsübersicht:

Bedeutung der Dien-Synthese für Bildung, Aufbau und Erforschung von Naturstoffen. Von Professor Dr. O. Diels, Universität Kiel.

Biochemische Hydrierungen. Von Professor Dr. F. G. Fischer, Universität Würzburg.

Gallenfarbstoffe. Von Dozent Dr. W. Siedel, Technische Hochschule München.

The chemistry of the lipoids of the tubercle bacillus and certain other microorganismus. By Professor R. J. Anderson, Yale University, New Haven (Conn.), USA.

Recent work on the configuration and electronic structure of molecules; with some applications to natural products. By Professor Linus Pauling, California Institute of Technology, Pasadena (California), USA.

Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an
Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24, erbeten.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung (entsprechend § 42 des Verlagsgesetzes) der in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihre Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben vor.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24
Fernsprecher: 21 81 11.

BEZUGSQUELLEN

ANALYSENWAAGEN

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

GLASTEILUNGEN

J. D. Möller G. m. b. H., Wedel/Holstein

MIKROTOME

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

PHYSIKALISCHE APPARATE

Berliner physikalische Werkstätten G. m. b. H.,
Berlin W 35, Woyrschstr. 8. Telegrammadr. Physik

PRÄZISIONSWAAGEN

Sartorius-Werke, Aktiengesellschaft, Göttingen

Zur Zeit

ist Anzeigen-Preisliste

Nr. 4 gültig

Soeben erschien:

Aus dem Leben der Bienen

Von

Dr. **K. v. Frisch**

Professor der Zoologie und Direktor des Zoologischen Instituts an der Universität München

Dritte Auflage

(11.—15. Tausend)

(Verständliche Wissenschaft, Band I)

Mit 110 Abbildungen. X, 184 Seiten. 1941

Gebunden RM 4.80

Inhaltsübersicht:

Vorwort. 1. Das Bienenvolk. 2. Die Bienenwohnung. 3. Die Ernährung des Bienenvolkes. 4. Die Bienenbrut. 5. Der Bienenschwarm. 6. Die Drohnenschlacht. 7. Die Arbeitsteilung im Bienenstaate. 8. Die Augen der Bienen. 9. Der Geruchs- und Geschmackssinn. 10. Wie die Bienen miteinander reden. 11. Das Zeitgedächtnis der Bienen. 12. Das Orientierungsvermögen. 13. Die geistigen Fähigkeiten der Bienen. 14. Feinde und Krankheiten der Bienen. 15. Andere Insektenstaaten. 16. Von Einsiedlerbienen und von der Entstehung des Bienenstaates. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

29. Jahrgang | 2. Mai 1941 | Heft 18

Ergebnisse und Probleme aus der Chemie, physikalischen Chemie und Physik der makromolekularen Stoffe[1]).

Von E. Husemann, E. Plötze und G. V. Schulz, Freiburg i. Br.

Einleitung.

Beginnend mit der Entdeckung Grahams, daß die kleinsten Teilchen einiger Stoffe von solcher Größe sind, daß sie durch Membranen nicht diffundieren können, hat sich ein gewaltiges Gebiet der organischen Chemie entwickelt, die Chemie der makromolekularen Verbindungen. Es gibt heute fast kein Teilgebiet der niedermolekularen organischen Chemie, das nicht seine natürliche Fortsetzung in den Bereich makromolekularer Stoffe besäße. Unter den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, den Alkoholen, Äthern, Säuren, Estern, Halogenverbindungen, Aminen, den Nichtelektrolyten und Elektrolyten kommen Stoffe in großer Anzahl vor, deren Molekulargewichte in den Bereich von 10^6 bis 10^7 hineingehen. Eine Reihe der biologisch wichtigsten Stoffe (Proteine, Polysaccharide) sowie Verbindungen, die heute in chemischen Industrien größten Ausmaßes hergestellt werden (Kunststoffe, Zellstoff, Isoliermaterialien, Buna usw.), gehören hierzu, so daß sich eine zunehmende Zahl von wissenschaftlichen und technischen Laboratorien fast aller Staaten mit der Erforschung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Stoffklasse beschäftigt.

Als erster zog Emil Fischer die Möglichkeit in Betracht, daß eine Reihe von Naturstoffen aus sehr großen Molekülen bestünden, deren Atome durch die normalen Valenzen der organischen Chemie zusammengehalten würden. Er erkannte die Polypeptidstruktur der Eiweißstoffe und vermutete, daß deren Molekulargewichte bis in die Größenordnung von etwa 5000 (bezogen auf $O_2 = 32$) reichten. Im zweiten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts fand man jedoch durch Messung der Diffusion und des osmotischen Druckes, daß die Teilchengrößen bedeutend über die von Fischer angenommenen hinausgingen. Gleichzeitig ergab die Anwendung der Röntgenmethode, daß die Elementarzellen dieser Verbindungen von gleicher Größe waren wie die der bekannten niedermolekularen Stoffe. Veranlaßt durch den gleichzeitigen Aufschwung, den damals die Kolloidwissenschaft nahm, wandte man sich daher allgemein von den Fischerschen Gedankengängen ab und entwickelte die Vorstellung, daß die Teilchen der Proteine, Polysaccharide usw. aus relativ kleinen Molekülen bestünden, die durch andersartige Kräfte als die normalen Hauptvalenzen zusammengehalten würden. Diese Kräfte sollten gleichzeitig die besonderen äußeren Eigenschaften dieser Stoffe (die hohe Viskosität ihrer Lösungen, ihr eigenartiges Verhalten im festen Zustand usw.) erklären. Demgegenüber vertrat seit 1926 H. Staudinger (1), angeregt durch Untersuchungen an synthetischen Hochpolymeren, die Auffassung, daß die Teilchen dieser Verbindungen Moleküle von außerordentlicher Größe seien, deren Bau im Sinne der Kékuléschen Strukturlehre zu beschreiben sei. Nicht durch besondere Kräfte, sondern vorwiegend durch die Größe der Moleküle seien die Sondereigenschaften dieser Stoffklasse bedingt. Diese Auffassung konnte sich zunächst nur sehr schwer durchsetzen, doch heute sind die Gedankengänge Staudingers auch von seinen damaligen Gegnern [z. B. Hess (2), K. H. Meyer (3, 4)] im wesentlichen angenommen worden.

Das neue Gebiet erforderte naturgemäß die Entwicklung neuartiger Methoden. Beispielsweise trat bei der Molekulargewichtsbestimmung an die Stelle der Kryoskopie die Messung des osmotischen Druckes, des Sedimentationsgleichgewichts und der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge sowie der Viskosität. Die organische Chemie erhielt nun die scharf umrissene Aufgabe, die Größe und den chemischen Bau der Moleküle dieser Verbindungen zu erforschen und die chemischen Prozesse aufzuklären, durch die makromolekulare Stoffe (in vitro und in vivo) entstehen. Aufgabe der physikalischen Chemie war es dann, zu zeigen, wie sich aus der Größe und der speziellen Konstitution dieser Stoffe ihre besonderen Eigenschaften ergeben. Es zeigte sich dabei allgemein, daß diese nicht auf neuartigen Kräften beruhten, sondern daß für das Verhalten makromolekularer Stoffe dieselben Kraftwirkungen und Gesetzmäßigkeiten maßgebend sind, die bereits an den niedermolekularen Stoffen beobachtet wurden, nur quantitativ verändert durch die besondere Größe der Moleküle. Chemie und physikalische Chemie sind daher im hoch- und niedermolekularen Bereich identisch; verschieden sind nur (und zwar nur zum Teil) die angewandten Methoden.

Charakteristisch für das Gebiet ist die Notwendigkeit einer besonders engen Zusammenarbeit von chemischer und physikalisch-chemischer Forschung. Verschiedentlich mußte die physikalische Chemie die Methoden liefern, um an die Bearbeitung der Konstitutionsfragen heranzukommen. Andererseits war die exakte Erforschung quantitativer Gesetzmäßigkeiten daran gebunden, daß

[1]) Herrn Professor H. Staudinger zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

zunächst die chemischen Grundlagen geklärt waren.

Im folgenden wird versucht, die Grundlagen des Gebietes unter besonderer Berücksichtigung der Methoden und der oft neuartigen Beweisführung darzustellen. Um den Umfang des Artikels nicht zu sehr anschwellen zu lassen, sind die Elektrolyteigenschaften der makromolekularen Stoffe nicht behandelt worden. Gegenstand der nachfolgenden Ausführungen sind also die hochmolekularen Nichtelektrolyte und die Proteine, sofern sie sich im isolektrischen Zustand befinden.

I. Konstitution und chemische Eigenschaften makromolekularer Stoffe.

1. Vorbemerkung.

Das Gebiet der makromolekularen Chemie umfaßt alle Stoffe, deren Moleküle mehr als etwa 1000 durch Hauptvalenzen verknüpfte Atome enthalten. Die untere Grenze des Molekulargewichts liegt also bei etwa 10000. Nach oben sind die Werte unbegrenzt; bisher wurden mit Sicherheit Molekulargewichte von mehreren Millionen nachgewiesen.

Eine der wichtigsten Aufgaben der makromolekularen Chemie besteht darin, die Konstitution dieser großen Gruppe von Substanzen aufzuklären, d. h. genau wie bei niedermolekularen Stoffen, die Anzahl und Lage der einzelnen Atome im Molekül zu bestimmen, um eine Strukturformel aufstellen zu können. Zur Erreichung dieses Zieles mußten vielfach neue Methoden ausgearbeitet werden, da die üblichen Verfahren sich wegen der ungewöhnlichen Molekülgröße nicht verwenden ließen.

Im folgenden werden zuerst einige begriffliche Unterschiede zwischen der niedermolekularen und der makromolekularen Chemie erläutert und einige Besonderheiten, die sich aus der Molekülgröße ergeben, behandelt.

Die anschließende Besprechung der Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe gliedert sich, entsprechend dem Aufbau aus kleinen Grundbausteinen — den Grundmolekülen — in die Bestimmung des allgemeinen Bauprinzips (Grundmoleküle und ihre Verknüpfungsart, Größe und Gestalt der Moleküle) und die Untersuchung der für die einzelnen Stoffe charakteristischen Einzelheiten (Sondergruppen und Verzweigungen).

2. Besonderheiten bei der Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe.

Der Begriff einer makromolekularen Verbindung ist in vielen Fällen weiter gefaßt als bei niedermolekularen Substanzen. Während sich herausgestellt hat, daß die meisten Eiweißstoffe Moleküle bestimmter Größe besitzen, etwa analog den Fettsäuren oder Farbstoffen, umfaßt bei den hochpolymeren Stoffen die Bezeichnung nicht eine einzelne Molekülart, sondern eine Gattung. Unter Cellulose versteht man beispielsweise die gesamte polymerhomologe Reihe der Glucosane, in denen Glucosereste in linearer Anordnung β-glucosidisch in 1,4-Stellung verknüpft sind[1]). Zur Charakterisierung einer bestimmten Cellulose ist also noch die Angabe des Polymerisationsgrades, d. h. der Anzahl der Grundmoleküle, notwendig. Außerdem enthalten diese Substanzen nicht nur Moleküle einer Größe, sondern sind oft polymerhomologe Gemische [STAUDINGER (1)]. Die Polymerisationsgrade sind also Durchschnittswerte, und zur exakten Definierung einer Substanz gehört die Angabe der Verteilung der einzelnen Molekülgrößen in dem Gemisch [G. V. SCHULZ (5)].

Die Bestimmung der Molekulargewichte kann nicht wie bei niedermolekularen Stoffen durch kryoskopische oder ebullioskopische Messungen vorgenommen werden, da die Effekte zu klein sind. Man verwendet zu diesem Zweck daher osmotische oder viskosimetrische Messungen sowie Untersuchungen in der Ultrazentrifuge. (Vgl. Teil II.) Wichtig ist es ferner, die Form der Makromoleküle zu bestimmen, da wegen der großen Anzahl der Grundmoleküle je nach der Art ihrer Verknüpfung (kettenförmig, verzweigt oder vernetzt) Makromoleküle ganz verschiedener Gestalt und damit auch verschiedener Eigenschaften entstehen können. Außer den obengenannten Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, die auch hierüber Aufschluß geben, werden noch Messungen der Strömungsdoppelbrechung und Diffusion verwendet.

Wenn man bedenkt, daß es makromolekulare Substanzen gibt, die Molekulargewichte von mehreren Millionen besitzen, so erscheint es beinahe unmöglich, die Lage der einzelnen Atome im Molekül zu bestimmen. Die Konstitutionsaufklärung wird jedoch dadurch ermöglicht, daß die einzelnen Grundmoleküle nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten miteinander verknüpft sind. Sind diese bekannt, so kann man grundsätzlich eine Strukturformel aufstellen, und es ist nur noch eine Prüfung auf einzelne abweichende Bindungen und Sondergruppen notwendig. Auch hier müssen häufig Spezialmethoden angewendet werden, da der Anteil einer einmal im Molekül vertretenen Gruppe am Gesamtmolekül sehr gering sein kann. Beträgt er z. B. bei einem Molekulargewicht von 1000 10%, so sinkt er bei einem Wert von 100000 auf 0,1% herab, ist also analytisch kaum zu erfassen. Andererseits sind aber so geringe Mengen nicht ohne Einfluß auf die Eigenschaften der Substanzen. So kann man beispielsweise durch Zugabe von 0,02% Divinylbenzol zu Styrol ein Polymerisat erzeugen, das zum Unterschied vom leicht löslichen Polystyrol unlöslich ist [STAUDINGER, HEUER und HUSEMANN (6)]; ebenfalls genügen ganz geringe Spuren von Sauerstoff, um löslichen Kautschuk in unlöslichen überzuführen, da sich zwischen den Fadenmolekülen Sauerstoffbrücken bilden. [STAUDINGER und LEUPOLD (7).]

[1]) Vgl. Tabelle 1 und Formel II auf Seite 263.

Eine eindeutige Bestätigung für eine Konstitutionsformel ist bei niedermolekularen Substanzen erbracht, wenn der durch übersichtliche Synthese hergestellte Stoff mit der untersuchten Substanz in einigen Eigenschaften, insbesondere im Schmelzpunkt, übereinstimmt. Diese Kontrollmöglichkeit fällt bei makromolekularen Stoffen weg, denn es ist unmöglich, mehrere tausend Grundmoleküle stufenweise zu verknüpfen. Bei dem Versuch Proteine zu synthetisieren, gelangte z. B. EMIL FISCHER (8) durch mühevolle Arbeit bis zu einem Molekulargewicht von etwa 1200, einem Wert, der, wie wir heute wissen, um mehr als eine Größenordnung unterhalb des der nativen Proteine liegt. Abgesehen davon, sind Schmelzpunktbestimmungen zur Charakterisierung makromolekularer Stoffe nicht geeignet, da diese Substanzen teilweise wie Gläser innerhalb eines Intervalls erweichen oder sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen.

Auch bei der *Reindarstellung* der Substanzen macht sich ein Unterschied zwischen hoch- und niedermolekularen Stoffen geltend. Umkristallisationen, die in der niedermolekularen Chemie häufig ausgeführt werden, sind bei makromolekularen Stoffen in der Regel nicht möglich; an ihre Stelle treten Umfällungen durch Eingießen der Lösungen in ein Nichtlösungsmittel (Fällungsmittel). Zur Abtrennung von niedermolekularen Anteilen werden Dialysen oder Elektrodialysen ausgeführt. Die Trennung von ähnlichen Stoffen, die sich in der Löslichkeit unterscheiden, erfolgt durch fraktionierte Fällungen — stufenweise Zugabe von Nichtlösungsmitteln oder Elektrolyten zur Lösung — oder mittels der präparativen Ultrazentrifuge. Die Anforderungen, die an die Reinheit der Substanzen gestellt werden, sind auf makromolekularem und niedermolekularem Gebiet etwa gleich. Die Forderung einer einheitlichen Molekülgröße fällt bei polymolekularen Stoffen selbstverständlich weg.

3. Identifizierung der Grundmoleküle und Bestimmung der Art ihrer Verknüpfung.

Die makromolekularen Verbindungen lassen sich in 2 Gruppen teilen. Die erste umfaßt diejenigen Verbindungen, in denen sich nur ein Grundmolekül wiederholt; sie werden als hochpolymer bezeichnet. Es gehören hierher viele Polysaccharide, Kautschuk und Balata sowie Polymerisations- und Kondensationsprodukte. In die zweite Gruppe fallen diejenigen Verbindungen, deren Moleküle verschiedenartige Grundmoleküle enthalten, also z. B. Eiweißstoffe, die komplexen Polysaccharide[1]), Mischpolymerisate und viele Polykondensationsprodukte.

Die Konstitution hochpolymerer Verbindungen ist bekannt, wenn das Grundmolekül und die Art der Verknüpfung festgestellt ist, während bei den anderen Substanzen auch die Reihenfolge der Grundmoleküle bestimmt werden muß. Es ist aus diesem Grunde verständlich, daß die Untersuchung der Substanzen der ersten Gruppe weiter fortgeschritten ist. Insbesondere haben die Polymerisationsprodukte aus einem Monomeren wegen ihrer übersichtlichen Struktur und ihrer Beständigkeit in den grundlegenden Untersuchungen STAUDINGERS (9) als Modellsubstanzen für die komplizierter gebauten und häufig empfindlichen Naturstoffe gedient.

Zur Bestimmung der Grundmoleküle werden die makromolekularen Verbindungen durch Säuren oder Fermente hydrolysiert (Polysaccharide und Eiweißstoffe), oxydativ abgebaut (Kautschuk) oder thermisch depolymerisiert (Polymerisate) und die monomeren Spaltstücke nach den üblichen Methoden identifiziert. Der sicherste Beweis dafür, daß ein Spaltstück als Grundmolekül am Aufbau der Substanz beteiligt ist, ist dann erbracht, wenn die verschiedenen Spaltungsmethoden zum gleichen Endprodukt führen.

Das Ergebnis einer großen Zahl von Untersuchungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Bei der Hydrolyse von Polysacchariden wurden bisher die 4 Hexosen — Glucose, Mannose, Galaktose und Fructose — und die beiden Pentosen — Xylose und Arabinose — identifiziert (10). Die Mehrzahl der Polysaccharide gehört zur Gruppe der eigentlichen hochpolymeren Verbindungen. Beispielsweise enthalten Cellulose, Stärke, Glykogen und Lichenin nur Glucose, die Mannane aus Steinnüssen und Orchideenknollen nur Mannose, und Inulin, Irisin und Graminin nur Fructose. Zu den komplexen Polysacchariden (10) gehören dagegen das Konjak-Mannan, das Mannose und Glucose zu gleichen Teilen enthält, die Xylane verschiedener Herkunft, in denen Arabinose neben Xylose nachgewiesen wurde (11, 12), ferner das Arabogalaktan aus Lärchenholz, das neben Galaktose 11% Arabinose enthält (13). Kautschuk und Balata enthalten als einzigen Baustein Isopren, da bei der Ozonisation nur Lävulinaldehyd aufgefunden wurde [HARRIES (14)].

Viel komplizierter als bei Polysacchariden und Kautschuk liegen die Verhältnisse bei Eiweißstoffen, unter deren Hydrolyseprodukten bis jetzt etwa 30 Aminosäuren aufgefunden wurden. Genaue Bausteinanalysen, die jetzt auf optischem Wege relativ einfach durchzuführen sind (15), haben ergeben, daß in den Molekülen der Proteine zahlreiche Aminosäuren nebeneinander enthalten sind. Durch diese Tatsache wird die Konstitutionsaufklärung der Eiweißstoffe sehr erschwert, und es scheint beinahe unmöglich zu sein, in einem derartig komplizierten Molekül die Lage der einzelnen Atome zu bestimmen. Jedoch hat sich gezeigt, daß die Aminosäuren nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten angeordnet sind, so daß sich kleinere oder größere Gruppen periodisch im Molekül wiederholen (vgl. S. 268). Dieser Befund, auf den später genauer eingegangen wird, rückt die vollständige Konstitutionsaufklärung der Eiweißmoleküle in den Bereich der Möglichkeit.

[1]) Über die Einteilung in einfache und komplexe Polysaccharide vgl. TOLLENS-ELSNER, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1935, S. 533.

Das Verknüpfungsprinzip der Grundmoleküle läßt sich durch verschiedene Methoden aufklären. Der sicherste Beweis besteht in der Isolierung und Identifizierung von zwei- und mehrgliedrigen Bruchstücken unter den Abbauprodukten, in denen also noch eine oder mehrere der ursprünglichen Bindungen vorhanden sind. Bei den *Eiweißstoffen* hat bekanntlich EMIL FISCHER (8) die Verknüpfung der Aminosäuren durch Polypeptidbindung auf Grund eines Vergleiches solcher Spaltstücke mit synthetischen Polypeptiden bewiesen.

Bei *Polysacchariden* konnte in ähnlicher Weise aus dem Auftreten von Cellobiose, Cellotriose, Cellotetraose usw. unter den Abbauprodukten der Cellulose geschlossen werden [WILLSTÄTTER und ZECHMEISTER (16)], daß die Glucosereste in 1,4-Stellung β-glucosidisch verknüpft sind. Bei Stärke und Glykogen muß dagegen α-glucosidische Bindung vorliegen, da bei dem Abbau Maltose entsteht. Die Verknüpfung der Monosen an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 liegt bei der Mehrzahl der Polysaccharide vor. Eine Ausnahme stellt z. B. das Inulin dar, bei dem nach HAWORTH (17) 1,2-Bindung vorliegt.

Bei *Polymerisaten* ergibt sich die Bindungsart im allgemeinen aus dem Verschwinden der Doppelbindung des Monomeren während der Polymerisation. Auf die Identifizierung der Spaltstoffe wird in anderem Zusammenhang eingegangen.

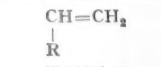
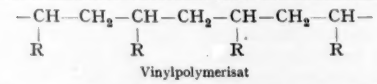
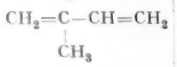
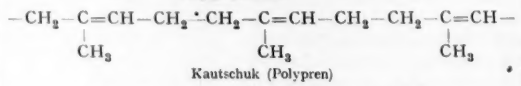
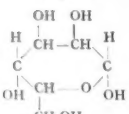
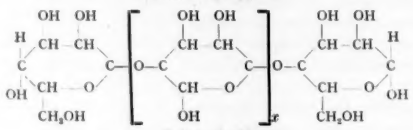
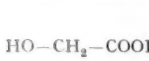
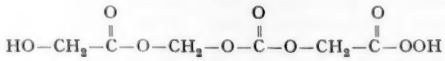
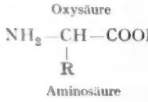
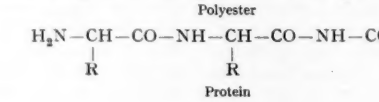
Die Bindungsart in den *Polykondensaten* ist leicht festzustellen, da die sog. funktionellen Gruppen der Ausgangsprodukte, an denen die Kondensation erfolgt (bei Oxysäuren z. B. Hydroxyl- und Carboxylgruppen) im Verlauf der Reaktion verschwinden [KIENLE, CAROTHERS (18)].

Die wichtigsten Bindungsprinzipien makromolekularer Stoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man ersieht aus der Übersicht, daß bei Polymerisationen Kohlenstoffketten entstehen, während z. B. bei Polysacchariden die einzelnen Zuckerreste durch Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Eiweißstoffe und synthetische Polykondensate enthalten Polypeptid- bzw. Esterbindungen.

4. *Bestimmung des chemischen und physikalischen Molekulargewichtes.*

Methoden. Unter dem Molekulargewicht versteht man in der makromolekularen ebenso wie in der niedermolekularen Chemie das Gewicht der Summe aller durch Hauptvalenzen gebundenen Atome bezogen auf $O_2 = 32$. Die Bestimmung dieser Größe erfolgt genau wie auf niedermolekularem Gebiet durch Kombination physikalischer und chemischer Methoden; nur treten wegen der Größe der Moleküle an die Stelle von Kryoskopie und Ebullioskopie osmotische Bestimmungen, Untersuchungen in der Ultrazentrifuge [SVEDBERG (19)] und Viskositätsmessungen [STAUDINGER (9)]. Durch diese physikalischen Methoden läßt sich das Gewicht der in den Lösungen vorhandenen Einzelteilchen bestimmen, das sog. physikalische Molekulargewicht. Die Frage, ob in einem Teilchen alle Atome hauptvalenzmäßig gebunden sind, d. h. ob chemisches und physikalisches Molekulargewicht übereinstimmen, ist in der Regel bei niedermolekularen Substanzen leicht zu beantworten, da aus der Synthese die Bindungsart der Atome bekannt ist. Bei makromolekularen Verbindungen fällt dieses Kriterium weg. Eine Entscheidung über die Bindungsart der Grundmoleküle läßt sich hier auf Grund der verschiedenen Festigkeit von Haupt- und Nebenvalenzbindungen treffen. Ein chemisches Molekül

Tabelle 1. Bindungsarten bei makromolekularen Stoffen.

Grundmolekül	Makromolekül	Art der Bindung
 Vinylderivat	 Vinylpolymerisat	Kohlenstoffkette
 Isopren	 Kautschuk (Polypren)	Kohlenstoffkette mit Doppelbindungen
 Monosaccharid	 Polysaccharid	Glucosidbindung
 Oxysäure	 Polyester	Esterbindung
 Aminosäure	 Protein	Polypeptidbindung

ändert sein Grundskelett nicht, wenn die zwischenmolekularen Kräfte durch Substitution einzelner Gruppen oder Verwendung anderer Lösungsmittel variiert werden, da die Hauptvalenzbindungen sehr fest sind. Anders verhalten sich Mizellen, d. h. Aggregate kleinerer Moleküle, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Die Kräfte sind an bestimmte Gruppen gebunden; verändert man diese durch Substitution, dann tritt ein Zerfall in die Moleküle ein. So sind z. B. Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln zu Doppelmolekülen assoziiert. Verestert man die Carboxylgruppen, so tritt die Bildung von Doppelmolekülen nicht mehr ein, da die wirksamen Gruppen hierdurch blockiert werden. Ganz ähnlich wirkt sich ein Wechsel des Lösungsmittels aus, da die Bildung von Aggregaten von der Größe der VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den gelösten Molekülen untereinander und zwischen Molekülen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff abhängt (vgl. Teil II).

Bekannt sind die Verhältnisse bei Seifen (20). In Wasser bilden sich wegen der überwiegenden Anziehungskräfte der Ketten aufeinander Mizellen; in organischen Lösungsmitteln tritt jedoch ein Zerfall in Einzelmoleküle ein, da die gegenseitigen Anziehungskräfte überwunden werden.

Im gleichen Sinne wirkt sich eine Temperaturerhöhung aus. So nimmt z. B. bei Kongorot, Seifen und Gelatine das Mizellgewicht mit steigender Temperatur ab.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es unter geeigneten Bedingungen gelingen muß, eine eindeutige Entscheidung zwischen Molekülen und Mizellen zu treffen. Zu diesem Zweck wurden von STAUDINGER (21) auf Grund von derartigen Überlegungen die „polymeranalogen Umsetzungen" ausgearbeitet. Der Methode liegt folgendes Prinzip zugrunde. Es werden an makromolekularen Verbindungen chemische Umsetzungen durchgeführt und die Polymerisationsgrade von Ausgangsstoff und Umsetzungsprodukt (osmotisch, viskosimetrisch oder mittels der Ultrazentrifuge) bestimmt. Erhält man in beiden Fällen gleiche Werte, so ist damit bewiesen, daß die physikalischen Molekulargewichte mit den chemischen übereinstimmen. Als besonders übersichtliches Beispiel seien Umsetzungen an einer polymerhomologen Reihe hydrolytisch abgebauter Stärken angeführt [STAUDINGER und HUSEMANN (22)]. Die wichtigsten Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

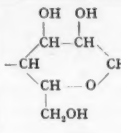
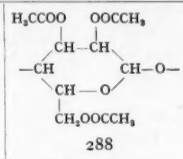
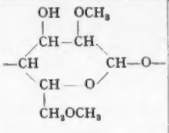
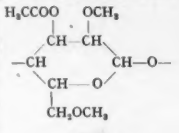
Tabelle 2. Polymeranaloge Umsetzungen an Kartoffelstärken.

Stärken[1])		Stärketriacetate		Methylstärken aus Triacetaten		Methylacetylstärken		Stärken aus Triacetaten	
M	P	M	P	M	P	M	P	M	P
30000	185	55000	190	36000	200	—	—	30000	185
62000	380	111000	390	—	—	—	—	—	—
91000	560	150000	540	112000	570	136000	590	92000	570
152000	940	275000	960	—	—	—	—	140000	870

Die Tabelle 2 zeigt, daß es gelingt, die Hydroxylgruppen der Stärken zu acetylieren, die Acetate in Methyläther überzuführen und die noch verbleibenden Hydroxylgruppen wieder zu acetylieren, ohne daß dadurch eine Veränderung des Polymerisationsgrades erfolgt. Gleichfalls läßt sich das Acetat durch Verseifen in das Ausgangspolysaccharid zurückverwandeln. In der Tabelle bedeutet M das osmotisch bestimmte Molekulargewicht, P den Polymerisationsgrad. Bei diesen Vorgängen ändern sich die Moleküle in chemischer Hinsicht ganz erheblich, wie ein Vergleich der Grundmolekulargewichte und der Löslichkeiten der einzelnen Glieder der Umsetzungsreihe in der Tabelle 3 zeigt.

Auch ein Wechsel des Lösungsmittels bewirkt keine Änderung des Polymerisationsgrades. So wurden — um bei dem genannten Beispiel zu bleiben — die Stärkeacetate in Aceton und Chloro-

Tabelle 3. Änderungen der Grundmoleküle der Stärke bei polymeranalogen Umsetzungen.

	Stärke[1])	Stärketriacetat	Methylstärke	Methylacetylstärke
Grundmolekül				
Grundmolekulargewicht	162	288	190	232
Löslich in	Natronlauge Formamid Chloralhydrat	Chloroform Aceton	Wasser Chloroform	Aceton Chloroform

[1]) Die in dieser Spalte angeführte polymerhomologe Reihe von Stärken wurde durch hydrolytischen Abbau und Fraktionierung hergestellt.

form, die Methylstärken in Wasser und Chloroform und die Methylacetylstärke in Aceton und Chloroform osmotisch gemessen. Immer wurde der gleiche Durchschnittspolymerisationsgrad gefunden.

Diese Untersuchungen beweisen eindeutig, daß die osmotisch wirksamen Teilchen in den Lösungen von Stärken und Derivaten Einzelmoleküle und keine Mizellen sind. Der gleiche Beweis wurde in ähnlicher Weise für eine Reihe weiterer Polysaccharide, für Kautschuk und Balata sowie einige Polymerisate erbracht (vgl. Tabelle 4). Zur Erhöhung der Beweiskraft wurden die polymeranalogen Umsetzungen nicht nur an einem Produkt, sondern jeweils an mehreren Gliedern der polymerhomologen Reihen durchgeführt. Der Bereich, innerhalb dessen die Polymerisationsgrade variiert wurden, ist in der 3. Spalte angegeben.

Tabelle 4. Polymeranaloge Umsetzungen an makromolekularen Stoffen.

Ausgangsstoff	Polymeranaloges Derivat	Polymerisationsgrade von	bis
Polyinden (23)	Hydropolyinden	20	53
Polystyrol (24)	Hydropolystyrol		
Polyvinylacetat (25)	Polyvinylalkohol	870	1770
Kautschuk (26)	Hydrokautschuk		
Balata (26)	Hydrobalata	750	
Cellulose (27)	Celluloseacetat	190	1770
Cellulose (28)	Cellulosenitrat	76	2000
Stärke (22)	Stärkeacetat	190	1760
Glykogen (29)	Glykogenacetat	400	5000
Lichenin (30)	Licheninacetat	260	365
Salepmannan (31)	Mannannitrat	46	1200
Xylan (32)	Benzylacetylxylan	150	
Arabo-Galaktan (32)	Arabo-Galaktanacetat	218	267

Die Polymerisationsgrade der einzelnen Produkte wurden in den meisten Fällen osmotisch bestimmt. Bei Cellulosen erzielte man die Resultate durch Viskositätsmessungen, da die Lösungen für osmotische Bestimmungen zu luftempfindlich sind. KRAEMER und LANSING (34) bestätigten die Ergebnisse bei Untersuchungen von Cellulose und Celluloseacetat in der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge. Der makromolekulare Bau der Nitrocellulose ergibt sich außerdem aus den osmotischen Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln, die A. DOBRY (35) durchführte, wobei sich stets die gleichen Molekulargewichte ergaben. Auch durch Temperaturerhöhung findet in den Lösungen von Nitrocellulose und Polystyrol keine Verkleinerung der Teilchen statt [G. V. SCHULZ (36)].

Bei Eiweißstoffen ist die Frage nach dem Bau der Teilchen noch nicht ganz geklärt. Durch osmotische Messungen [SÖRENSEN (37), ADAIR (38), BURK u. GREENBERG (39)] und insbesondere durch Untersuchungen in der Ultrazentrifuge [SVEDBERG (19)] wurde nachgewiesen, daß die Teilchengewichte sehr hoch sind. Für Hämocyanine ergaben sich z. B. Werte von 6,7 Millionen und für Virusproteine solche bis zu 20 Millionen. Die Frage, ob hier Einzelmoleküle oder Mizellen vorliegen, ist jedoch noch nicht entschieden. Die Beantwortung wird dadurch erschwert, daß in vielen Eiweißstoffen Disulfidbindungen vorhanden sind, die leicht reversibel in SH-Gruppen übergehen. Eine Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen ist aus diesem Grunde nicht durch polymeranaloge Umsetzungen zu treffen, sondern durch genaue Untersuchungen über das evtl. Auftreten neuer SH- oder anderer Gruppen bei Aufspaltungen. Die Labilität von Eiweißstoffen geht z. B. aus Arbeiten von BURK und GREENBERG sowie STEINHARDT (39) hervor, welche zeigten, daß die Teilchen vieler Proteine bei Zusatz von Harnstoff in charakteristischer Weise zerfallen; z. B. wird Hämoglobin genau halbiert. Auch andere Substanzen wirken dissoziierend auf Proteine ein. Helixhämozyanin zerfällt z. B. nach BROHULT (40) in Lösungen von Glucose, Rohrzucker und Pentaerythrit sowie Glyzerin. Bei diesen Aufspaltungen wurde in manchen Fällen das Auftreten neuer SH-Gruppen beobachtet, so daß man eine Spaltung von Disulfidbindungen annehmen muß. Bei manchen Stoffen gelang dieser Nachweis jedoch nicht. Möglicherweise bewirken hier eiweißfremde Moleküle oder Nebenvalenzbindungen an bestimmten Gruppen den Zusammenhalt der Teilchen. PEDERSEN (19) nimmt als Arbeitshypothese an, daß die Einheiten von 17600 bzw. 35200, die stabil sind, durch einen nichtproteinartigen „Kitt" zusammengehalten werden. Die Rolle der verknüpfenden Substanzen sollen z. B. die Nukleinsäuren und die Kohlehydrate und Phosphatide spielen, die als Sondergruppen in den Proteinen enthalten sind (vgl. S. 269).

Endgruppenbestimmung. Eine weitere Methode zum Vergleich von chemischem und physikalischem Molekulargewicht besteht in der quantitativen Erfassung des Gehaltes einer Substanz an Endgruppen oder auch Fremdgruppen, die nur 1- bzw. 2 mal im Molekül enthalten sind. Das Prinzip derartiger Methoden sei an Polyoxymethylenen erläutert:

Formel I.

$$HO{-}CH_2{\cdot}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}OH\,.$$

Wie aus der Formel I ersichtlich ist, sind an beiden Kettenenden Hydroxylgruppen, während sich innerhalb der Kette Methylengruppen und Sauerstoffatome abwechseln. Da jedes Molekül unabhängig vom Molekulargewicht zwei Hydroxylgruppen besitzt, nimmt deren Anteil am Gesamtmolekül mit steigender Kettenlänge ab. Die quantitative Erfassung dieser Endgruppen kann aus diesem Grunde zur Bestimmung des Polymerisationsgrades benutzt werden.

STAUDINGER und Mitarbeiter (41), die als erste eine derartige Methode bei makromolekularen Verbindungen ausarbeiteten, gingen folgendermaßen vor. Sie stellten durch Fraktionieren eine polymerhomologe Reihe von Polyoxymethylendimethyläthern her und bestimmten an jedem Glied der Reihe den Gehalt an Methoxyl und Formalde-

hyd bei der Zersetzung. Die aus diesen Werten errechneten Molekulargewichte wurden mit den durch kryoskopische Messungen erhaltenen verglichen. Aus der Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Daten ergab sich, daß bei den Polyoxymethylenen physikalisches und chemisches Molekulargewicht identisch sind (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Polyoxymethylendimethyläther.

Formaldehydgehalt		Methyläthergehalt		Mol.-Gew.	
berechnet %	gefunden %	berechnet %	gefunden %	chemisch	kryoskop.
79,6	79,2	20,4	18,5	226	240
87,8	86,9	12,2	12,4	376	360
93,7	92,7	6,3	5,5	736	650
98,1	98,0	1,9	1,9	2446	2490
98,5	98,4	1,5	1,6	3046	2950

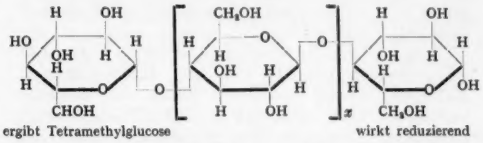
Derartige Endgruppenbestimmungen sind in der Folgezeit besonders in der Polysaccharidchemie häufig angewendet worden. Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß jedoch berücksichtigt werden, daß ganz bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen, wenn Irrtümer vermieden werden sollen (42). Es muß in jedem Fall nachgewiesen werden, daß die „Endgruppe" nur 1- bzw. 2mal im Molekül vorhanden ist. Die Nichtbeachtung dieser Voraussetzung hat z. B. dazu geführt, daß E. SCHMIDT (43) aus dem Carboxylgehalt von 0,28 % für die Cellulose einen Polymerisationsgrad von 96 berechnete, in der irrigen Annahme, daß diese eine einbasische Säure sei. Ebenso hielten HAWORTH und Mitarbeiter (44) die beiden Polysaccharide Stärke und Glykogen für Assoziationsprodukte kurzer Ketten vom Polymerisationsgrad 25—30 bzw. 12—18 wegen ihres hohen „Endgruppengehaltes". Die entsprechenden Gruppen sind jedoch, wie unten näher ausgeführt wird, infolge von Verzweigungen mehrmals im Molekül enthalten, so daß die Schlußfolgerungen völlig verfehlt sind. Ferner muß sichergestellt sein, daß die gesuchte Gruppe wirklich im Molekül vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist bei nativen Stoffen nur sehr schwer zu erfüllen. Es ist also nicht zulässig, aus dem Fehlen der Endgruppe auf sehr hohe Molekulargewichte zu schließen, wie z. B. K. HESS (45) bei Baumwollcellulose.

Liegen jedoch unverzweigte Fadenmoleküle mit bekannten Endgruppen vor, so besitzen derartige chemische Molekulargewichtsbestimmungen als Kontrolle für die physikalischen Methoden große Bedeutung.

Es sollen hier einige Beispiele gebracht werden, in denen derartige Bestimmungen erfolgreich durchgeführt wurden. In der polymerhomologen Reihe der Polyoxydekansäuren, die an einem Kettenende eine Carboxylgruppe tragen, bestimmten CAROTHERS und VAN NATTA (46) durch Titration die Carboxylgehalte und berechneten daraus die Molekulargewichte. Sie stellten fest, daß die so erhaltenen Werte mit den kryoskopischen übereinstimmten. Zu dem gleichen Ergebnis kamen STAUDINGER und NUSS (47) an Polyoxyundekansäuremethylestern. Auch hier stimmten die aus den Methoxylgehalten berechneten chemischen Molekulargewichte mit den physikalischen überein, wenn unverzweigte Ketten vorhanden waren.

Polysaccharide besitzen entsprechend der Formel II am einen Ende ein reduzierendes Grundmolekül, am anderen einen Zuckerrest, der vier freie Hydroxylgruppen besitzt gegenüber drei Hydroxylen bei den Mittelgliedern der Kette. Beide Endgruppen sind zur Bestimmung des Molekulargewichtes verwendet worden.

Formel II.



BERGMANN und MACHEMER (47 a) haben beispielsweise versucht, durch Titration mit Hypojodid die reduzierende Gruppe zu bestimmen. Es findet jedoch hierbei ein Abbau statt, so daß zu niedrige Werte erhalten werden. Mit einer ähnlichen Methode gelang es STAUDINGER und EDER (48) unter besonders milden Bedingungen Endgruppenbestimmungen an Cellulosen bis zu einem Molekulargewicht von 15000 durchzuführen. Die dabei erhaltenen Werte stimmten mit den durch osmotische und viskosimetrische Messungen erhaltenen überein.

Eine Methode zur Bestimmung der nichtreduzierenden Endgruppe wurde von HAWORTH und MACHEMER (49) ausgearbeitet. Die Autoren stellten den Methyläther her, unterwarfen ihn der Hydrolyse und trennten die geringe Menge Tetramethylglucose, die aus der Endgruppe stammt, von der Trimethylglucose ab. Auch hier erhält man nur Mindestwerte, die jedoch bei Cellulosen mit den auf anderen Wegen erhaltenen Molekulargewichten in der Größenordnung übereinstimmen. Die andersartigen Ergebnisse bei Stärke und Glykogen werden später behandelt.

Bei Proteinen, die im allgemeinen einen komplizierteren Bau besitzen, lassen sich Endgruppenbestimmungen nicht durchführen. Die Bestimmung von Mindestmolekulargewichten gelingt jedoch in analoger Weise durch quantitative Erfassung von Fremdelementen oder Gruppen, die nur in geringer Menge im Protein vorhanden sind (50). Bei vielen Substanzen eignet sich die Bestimmung des Schwefelgehaltes zu diesem Zweck, bei Hämoglobinen die von Eisen. Auch seltene Aminosäuren lassen sich verwenden, wenn die Analysen mit der notwendigen Genauigkeit durchgeführt werden können. Die sichersten Resultate werden durch einen Vergleich der durch Bestimmung verschiedener Gruppen gefundenen Werte erhalten; es lassen sich hierdurch manche niedrigen Werte ausscheiden, da jedes Atom mindestens einmal im Eiweißmolekül vorhanden sein

muß. Die auf diesem Wege ermittelten Mindestmolekulargewichte liegen in den meisten Fällen unterhalb der mit der Ultrazentrifuge bestimmten Werte. Bei Eieralbumin, Hämoglobin und Kasein wurde Übereinstimmung erzielt [COHN, HENDRY und PRENTISS (51)]. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Strukturvorschlag von PEDERSEN.

Molekulargewichte natürlicher und synthetischer makromolekularer Stoffe. Die große Anzahl der nach verschiedenen Methoden durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ermöglicht uns heute einen Überblick über die Polymerisationsgrade von natürlichen und synthetischen makromolekularen Stoffen.

Für Naturstoffe lassen sich in vielen Fällen nur Mindestwerte angeben, da die Isolierung und Reinigung häufig mit einem Abbau der Moleküle verbunden ist (Kautschuk, Cellulose, Stärke, Glykogen, Lichenin). Die Molekulargewichte des Xylans und der Mannane kommen den nativen Produkten zu, da bei der Isolierung kein Abbau stattfindet (Tabelle 6).

Tabelle 6. Molekulargewichte und Polymerisationsgrade von Polysacchariden und Kautschukarten.

Substanz	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad
Cellulose aus Baumwolle (52)	480000	3000
Cellulose aus Holz (53)	240000	1500
Stärke (22)	280000	1700
Glykogen (29)	320000	2000
Salepmannan (31)	210000	1300
Lichenin (30)	60000	350
Arabo-Galaktan aus Lärchenholz (32)	35000	220
Mannan aus Fichtenholz (32)	26000	160
Xylan aus Buchenholz (32)	21000	150
Inulin aus Dahlienknollen (54)	5000	30
Kautschuk (26)	290000	5000
Guttapercha (26)	135000	2000
Balata (26)	100000	1500

Aus der Tabelle 6 ist zu erkennen, daß die Polymerisationsgrade von Cellulose, Stärke, Glykogen, Salepmannan und den Kautschukarten in der gleichen Größenordnung liegen, während Lichenin, die Xylane und Fichtenmannan sowie die Fructosane sehr viel kleinere Moleküle besitzen.

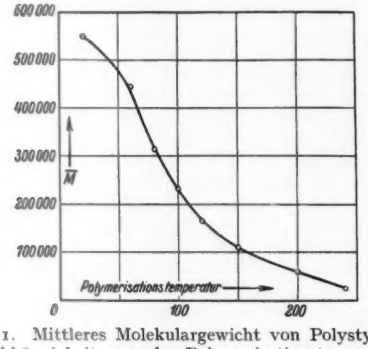


Fig. 1. Mittleres Molekulargewicht von Polystyrolen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

Bei synthetischen Polymerisations- und Polykondensationsprodukten hängen die Polymerisationsgrade weitgehend von den Herstellungsbedingungen ab. Die Fig. 1 erläutert diese Tatsache bei Polystyrolen. Es werden umso höhermolekulare Produkte erhalten, bei je niederer Temperatur die Polymerisation durchgeführt wurde [SCHULZ und HUSEMANN (55)].

Anders liegen die Verhältnisse bei Polykondensationen. Bei Verwendung von Monomeren mit zwei funktionellen Gruppen, z. B. Oxysäuren, bei denen nur Fadenmoleküle entstehen können, bildet sich ein Kondensationsgleichgewicht [SCHULZ (55 a)], auf Grund dessen nur Produkte mit relativ niederen Molekulargewichten entstehen können[1]). Da die Reaktion auf einer Wasserabspaltung beruht, werden die Polymerisationsgrade um so größer, je höher die Polymerisationstemperatur ist und je besser dabei das Reaktionswasser abgeführt wird. Als Beispiel seien die Versuche von KRAEMER und VAN NATTA (46) an Polyoxydekansäuren angeführt.

Tabelle 7. Abhängigkeit des Molekulargewichtes von Polyoxydekansäuren von den Herstellungsbedingungen.

Herstellungsbedingungen	Molekulargewicht
$1^1/_2$ Stunden 150—175°	4170
8 Stunden 200°, 1 mm Hg	
7 Stunden 120—175°, 1 mm Hg	9331
25 Stunden 225°, 1 mm Hg	
30 Stunden 230° im Molekularkolben	20700

Enthalten die Monomeren mehr als zwei funktionelle Gruppen, so bilden sich infolge von Vernetzungen dreidimensionale, meist unlösliche Makromoleküle. Als Beispiele seien die Glyptalharze aus Glyzerin und Phtalsäure sowie die Bakelite aus Phenol und Formaldehyd erwähnt. Von den Naturstoffen gehört möglicherweise das Lignin zu dieser Gruppe von Polykondensaten [FREUDENBERG (56)].

Außerordentlich interessante Gesetzmäßigkeiten über die Teilchengewichte von Proteinen fanden SVEDBERG und Mitarbeiter (19) mit Hilfe der Ultrazentrifuge. Es ergab sich aus einer großen Zahl von Untersuchungen, daß bei löslichen Proteinen, insbesondere bei respiratorischen Eiweißstoffen, die Teilchengewichte ganzzahlige Vielfache von 17600 sind. Sie lassen sich durch die Gleichung $M = n \cdot 17600$ darstellen, wobei $n = 1, 2, 4, 6, 8, 16, 24, 48, 96, 192, 384$ (vgl. Tabelle 8).

Diese von SVEDBERG aufgefundene Gesetzmäßigkeit gilt zwar nicht ohne Ausnahmen, aber ihre Gültigkeit bis zu Teilchengewichten von 6,7 Milli-

[1]) Vgl. auch Teil II.

Tabelle 8. Vergleich der Teilchengewichte von Proteinen mit den berechneten Werten für $n = 2$ und 4.

Protein	Teilchengewicht	Protein	Teilchengewicht
Zein	40000	Hämoglobin (Pferd)	68000
Laktoglobulin	38000	Hämoglobin (Mensch)	63000
Pepsin	37300	Serumalbumin (Pferd)	69000
Insulin	38000	Gelbes Ferment	80000
Ovalbumin	40500	Diphtherietoxin	72000
berechn. f. $n=2$	35200	berechnet für $n = 4$	70400

onen ist zu auffallend, als daß sie auf einem Zufall beruhen könnte.

Polymolekularität. Die durch Polymerisations- bzw. Polykondensationsvorgänge hergestellten makromolekularen Substanzen enthalten nicht Moleküle gleicher Größe, sondern sind polymerhomologe Gemische [STAUDINGER (4)]. Die genaue Untersuchung dieser als Polymolekularität[1]) bezeichneten Erscheinung hat zu interessanten Ergebnissen geführt. Durch quantitative Bestimmung der Menge der einzelnen Polymerisationsgrade in einem Polymerisat konnte G.V. SCHULZ (5) zeigen, daß die statistische Verteilung der Molekulargewichte in gesetzmäßiger Weise mit dem Bildungsmechanismus der Stoffe verknüpft ist. Die Fig. 2 zeigt die durch fraktionierte Fällung erhaltene Massenverteilungsfunktion eines Polystyrols, um den Grad der Uneinheitlichkeit zu veranschaulichen.

Die interessante Frage, ob die natürlichen makromolekularen Stoffe einheitlich oder polymolekular sind, ließ sich in vielen Fällen bereits beantworten. Die Mehrzahl der Eiweißstoffe besitzt nach den Untersuchungen in der Ultrazentrifuge Teilchen einheitlicher Größe. Zu den gleichen Ergebnissen führten fraktionierte Fällungen an Xylanen aus Stroh und Buchenholz sowie Mannan aus Fichtenholz [HUSEMANN (32)]; für Cellulosen ist diese Frage bisher nicht eindeutig entschieden worden, da es nicht gelang, sie ohne Abbau zu isolieren. Jedoch spricht der Befund von G. V. SCHULZ (5), daß eine Nitrocellulose viel einheitlicher ist als ein Polymerisat, dafür, daß auch hier Moleküle einheitlicher Länge gebildet wurden. Nach einer Untersuchung von STAUDINGER und KL. FISCHER (57) ist auch Kautschuk aus den Wurzeln von Pfaffenhütchen (EVONIMUS) einheitlich. Zu dem gleichen Ergebnis kommt SCHLUBACH (58) an einigen Fructosanen.

Anders verhalten sich die Reservepolysaccharide Stärke, Glykogen und das Salepmannan aus Orchideenknollen. Die letztgenannte wasserlösliche Substanz entspricht trotz schonender Isolierung in ihrer Polymolekularität etwa den Polymerisaten [HUSEMANN (31)]. Wegen der Anwesenheit eines mannanspaltenden Fermentes läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob ursprünglich Moleküle verschiedener Kettenlänge gebildet wurden oder ob gleichgroße Moleküle vorhanden waren, die fermentativ abgebaut wurden, so daß immer ein Gleichgewicht zwischen Ab- und Aufbau besteht, dessen Lage durch die jeweiligen Bedürfnisse der Pflanze bestimmt wird.

Wie der pflanzliche und tierische Organismus es fertigbringt, Makromoleküle einheitlicher Größe zu erzeugen, wissen wir nicht. Vorgänge, die der Polymerisation oder Polykondensation entsprechen, sind nach dem oben Ausgeführten, nicht möglich. Einen Anhaltspunkt können vielleicht die Versuche von FORDYCE, LOVELL und HIBBERT (59) geben. Diesen Autoren gelang es, durch stufenweise Kondensation von Glykoldichlorid

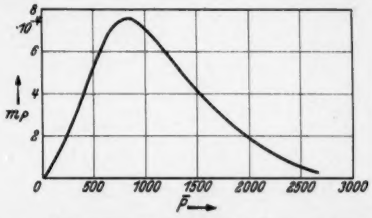


Fig. 2. Massenverteilungsfunktion eines Styrolpolymerisates vom mittleren Polymerisationsgrad 800 (m_P = Masse der Substanz vom Polymerisationsgrad P in 1 g Ausgangssubstanz) [1]).

mit dem Mononatriumsalz von Glykolen einheitliche Polyäthylenoxyde mit Polymerisationsgraden bis zu 186 zu synthetisieren. Bei dieser Synthese erhält man nur ganz bestimmte Molekulargewichte ohne die Zwischenglieder, so daß man sich die zahlenmäßige Gesetzmäßigkeit bei den Proteinen vielleicht durch ähnliche Vorgänge verständlich machen kann.

5. Die Form der Moleküle.

In vielen makromolekularen Stoffen sind mehrere tausend Grundmoleküle miteinander verknüpft. Die äußere Form der Moleküle hängt ganz wesentlich von der Anordnung dieser Monomeren ab. Durch lineare Anordnung bilden sich Fadenmoleküle, während durch Verzweigungen, Vernetzungen und möglicherweise salzartige Bindungen bei Eiweißstoffen dreidimensionale längliche oder kugelige Gebilde entstehen. Der große Einfluß, den diese äußere Form der Moleküle auf die Eigenschaften der Substanzen im festen und gelösten Zustand ausübt, ist am Beispiel von Cellulose, Stärke und Glykogen besonders gut zu erkennen. Alle drei Polysaccharide bestehen ausschließlich aus Glucosen. In der faserigen, schwer löslichen Cellulose sind die Grundmoleküle kettenförmig aneinandergereiht [SPONSLER und DORE (60) u. a.]. Im pulverigen leicht löslichen Glykogen besitzen die Mole-

[1]) Die Polymolekularität ist eine Stoffeigenschaft und kein Dispersitätszustand; es ist daher unzweckmäßig, polymolekulare Stoffe als polydispers zu bezeichnen [G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **44**, 102 (1938)].

[1]) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. B **43**, 47 (1939).

küle jedoch infolge von Verzweigungen Kugelgestalt [STAUDINGER und HUSEMANN (29)]. Die Stärke mit verzweigten, jedoch länglichen Makromolekülen steht in ihren Eigenschaften zwischen den beiden Polysacchariden (22). Auf Grund dieser Unterschiede in der Molekülform führte STAUDINGER eine Einteilung in Sphäro- und Linearkolloide durch (21).

Besonders stark wird durch die Form der Moleküle die Viskosität der Lösungen beeinflußt. Nachdem durch Modellversuche die Verhältnisse genau bekannt sind, lassen sich durch Viskositätsmessungen Aussagen über die Molekülgestalt machen.

Bei Stoffen mit kugelförmigen Molekülen ist die Viskosität der Lösungen nach EINSTEIN (61) unabhängig von der Teilchengröße:

$$\eta_{sp}/c = 0{,}0025 \cdot s. \qquad (1)$$

η_{sp} = spezifische Viskosität $= \eta_{el} - 1$, c = Konz. in g/l, s = spez. Gewicht der gelösten Substanz.

Ganz anders verhalten sich langgestreckte Moleküle. Nach STAUDINGER (9) ist bei Fadenmolekülen die Viskositätszahl (η_{sp}/c-Wert) dem Polymerisationsgrad proportional.

$$\eta_{sp}/c = K_m \cdot P. \qquad (2)$$

K_m ist in vielen Fällen innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstant und kann als Maß für die Molekülläge dienen. Die Bestimmung der Konstanten erfolgt durch Einsetzen der gemessenen Viskositätszahlen und der osmotisch oder mit der Ultrazentrifuge ermittelten Molekulargewichte in Gleichung (2). Sind die K_m-Werte bekannt, so lassen sich durch Viskositätsmessungen in einfacher Weise die Molekulargewichte bestimmen (vgl. Teil II).

Durch zahlreiche Untersuchungen im Freiburger Laboratorium sind die K_m-Konstanten einer großen Anzahl von Substanzen bekannt. Die Tabelle 9 gibt einen Überblick über die wesentlichsten Ergebnisse.

Eine Gruppe von Polysacchariden (Cellulose, Salepmannan, Xylane und Fichtenmannan) besitzt etwa übereinstimmende K_m-Konstanten in SCHWEIZERS Reagens. Da für die Cellulosemoleküle auch durch andere Methoden eine langgestreckte Form nachgewiesen wurde (Strömungsdoppelbrechung (63), Ultrazentrifuge (64)], muß man auch den anderen Polysacchariden die gleiche Molekülgestalt zuschreiben. Stärken sind, nach der 8fach kleineren Konstante zu schließen, wesentlich kompakter gebaut, d. h. es kommt mehr Masse auf die gleiche Länge. Noch stärker verkürzte Moleküle müssen im Arabo-Galaktan aus Lärchenholz vorhanden sein. Bei Glykogen ist schließlich die Viskosität unabhängig vom Molekulargewicht entsprechend der Gleichung (1), die Glykogenmoleküle müssen also Kugelgestalt besitzen. Diese letzte Feststellung ließ sich durch Sichtbarmachung der Einzelmoleküle von Glykogen sowie von dem stärker streuenden „angefärbten" Jodbenzoylglykogen im Übermikroskop von RUSKA und von BORRIES (65) bestätigen [HUSEMANN und RUSKA (66)].

Tabelle 9. K_m-Konstanten von makromolekularen Verbindungen.

Substanz	Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
1. Polysaccharide		
Cellulose (27) u. (28)	Schweizers Reagens	5,0
Salepmannan (31)	Schweizers Reagens	4,4
Xylan aus Stroh u. Buchenholz (32)	Schweizers Reagens	5,0
Mannan aus Fichtenholz (32)	Schweizers Reagens	4,4
Lichenin (30)	Schweizers Reagens	3,2
Stärke (22)	Formamid	0,63
Arabo-Galaktan aus Lärchenholz (32)	Wasser	0,25
2. Kautschukarten		
Balata (26)	Toluol	1,3
Guttapercha (26)	Toluol	1,7
Kautschuk (26)	Toluol	0,7—1,7[1])
3. Polystyrole verschiedener Polymerisationstemperatur (62)		
20°	Toluol	1,5
60°	Toluol	0,79
80°	Toluol	0,61
100°	Toluol	0,57
150°	Toluol	0,52
200°	Toluol	0,41

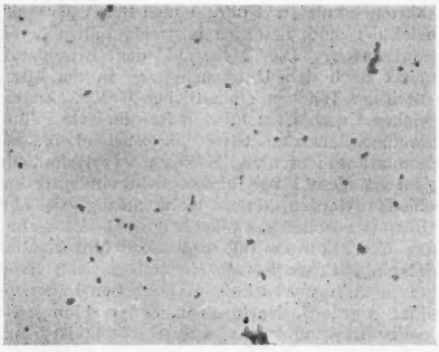


Fig. 3. Moleküle von *p*-Jodbenzoylglycogen vom Molekulargewicht 6 Millionen. Elektronenoptisch 14000 : 1, Figur 28000 : 1.

Auch bei Polymerisaten und Polykondensaten lassen sich durch Viskositätsmessungen Moleküle verschiedener Form feststellen. Polykondensate aus Monomeren mit zwei funktionellen Gruppen, z. B. Oxysäuren, Diaminen und Dicarbonsäuren, besitzen im allgemeinen Fadenmoleküle. Erst

[1]) STAUDINGER und FISCHER (26) führen die Schwankungen der K_m-Werte auf Verzweigungen und Vernetzungen zurück.

wenn die Herstellung bei höheren Temperaturen erfolgt, treten Nebenreaktionen auf. Die hierdurch entstandenen Molekülverzweigungen sind durch kleinere K_m-Werte erkennbar; in Übereinstimmung damit enthalten diese Produkte mehrere Endgruppen im Molekül [STAUDINGER, SCHMIDT und NUSS (67)].

In der Gruppe der Polymerisate sind die Verhältnisse am besten an Polystyrolen untersucht worden [STAUDINGER und G. V. SCHULZ (62)]. Hier ergab sich, daß die K_m-Werte innerhalb eines Polymerisats konstant sind, daß jedoch um so kleinere Werte gefunden werden, bei je höherer Temperatur die Polymerisation erfolgte. STAUDINGER uud SCHULZ erklären diesen Befund durch die Annahme von Verzweigungen im Molekül, deren Entstehung durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Bei anderen Polymerisationsprodukten, den Polyvinylchloriden und Polymethacrylsäuremethylestern, sind die K_m-Werte innerhalb einer polymerhomologen Reihe nicht konstant, sondern nehmen mit steigendem Molekulargewicht kontinuierlich ab [STAUDINGER, WARTH und SCHNEIDERS (68)]. Ob hier ebenfalls Verzweigungen diesen Effekt bedingen oder ob die Moleküle gekrümmt sind, läßt sich bisher nicht entscheiden.

Auch die Proteine unterscheiden sich in der Form ihrer Teilchen. Nach den Untersuchungen in der Ultrazentrifuge (SVEDBERG u. a.) durch Messung der Strömungsdoppelbrechung [BOEHM und SIGNER (69)] sowie aus der Viskosität ihrer Lösungen [POLSON (70), BURGERS (71)] lassen sich die Eiweißstoffe in globuläre (Sphäroproteine) und fibrilläre (Linearproteine) einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die Albumine, Globuline und Hämozyanine, zur zweiten Myosin, Seidenfibroin, Gelatine und die Tabakmosaikviren. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Linearproteine keine so einfache Kettenstruktur besitzen wie die Polyester oder Cellulose.

Die Angaben über die Teilchengestalt der Proteine konnten in 2 Fällen durch übermikroskopische Aufnahmen bestätigt werden. Es gelang KAUSCHE, PFANNKUCH und RUSKA (73), die einzelnen länglichen Tabakmosaikviren abzubilden, und v. ARDENNE (74) konnte die runden Teilchen von Hämozyanin sichtbar machen.

Die äußere Form der Makromoleküle läßt sich also durch physikalische Methoden feststellen. Den chemischen Untersuchungen bleibt es überlassen, die Gründe für die verschiedene Molekülgestalt zu finden.

6. Spezielle Konstitutionsaufklärung.

Untersuchung auf andersartige Bindungen im Molekül. Die genaue Konstitutionsaufklärung makromolekularer Stoffe erfordert nicht nur die Kenntnis des Bindungsprinzips der Monomeren, sondern es muß genau untersucht werden, ob möglicherweise andere Bindungsarten in geringer Menge im Molekül vorhanden sind. Derartige Untersuchungen sind sehr wichtig, da die Reaktionsmöglichkeiten insbesondere der Naturstoffe weitgehend durch solche Abweichungen beeinflußt werden. Da infolge der Größe der Moleküle der prozentische Anteil einer Bindung sehr klein sein kann, müssen die Methoden sehr verfeinert werden.

Am besten sind in dieser Hinsicht die Polysaccharide untersucht worden. Aus den Ergebnissen der hydrolytischen Spaltung der Stärke zogen FREUDENBERG, KUHN und Mitarbeiter (75) den Schluß, daß in den Stärkemolekülen ausschließlich α-glucosidische Bindungen vorhanden seien. Die Genauigkeit der Methode reichte jedoch nicht aus, um auszuschließen, daß auf etwa 20—30 normale Bindungen eine andersartige vorkommen kann. Diese Frage wurde durch eine genaue Untersuchung der Spaltstücke des Methyläthers ermöglicht. Bei unverzweigten Fadenmolekülen aus Glucoseresten erhält man 2,3,6-Trimethylglucose und in geringer Menge, je nach dem Molekulargewicht aus der einen Endgruppe 2,3,4,6-Tetramethylglucose. Bei Stärken wurden jedoch trotz des hohen Molekulargewichts 4—5 % Tetramethylglucose und ebenfalls Dimethylglucose aufgefunden [HAWORTH und Mitarbeiter (44), HASSID (76), BELL (77), FREUDENBERG (78)]. Danach käme auf je 25—30 Glucosen eine Endgruppe. Da andererseits bewiesen ist, daß die Stärken sehr viel höhere Polymerisationsgrade besitzen, enthält jedes Molekül zahlreiche Endgruppen, muß also verzweigt sein [STAUDINGER und HUSEMANN (22)]. Die genaue Lage der Verzweigungsstellen läßt sich durch Identifizierung der Dimethylglucosen bestimmen. Aus dem Auftreten von 2,3-Dimethylglucose schließen FREUDENBERG und BOPPEL (78), daß die Seitenketten am Kohlenstoffatom 6 in der primären Alkoholgruppe angreifen. Diese etwa 4 % einer anderen Bindungsart verändern die Eigenschaften der Substanz ganz wesentlich. Die Kugelgestalt der Glykogene kommt durch eine noch stärkere Verzweigung der Moleküle zustande [STAUDINGER und HUSEMANN (29)]. Auch in der Gruppe der Fructosane sind nach den Untersuchungen von SCHLUBACH (58) verzweigte und unverzweigte Produkte vorhanden.

Auf die Möglichkeit der Feststellung von andersartigen Bindungen durch fermentativen Abbau soll nur kurz hingewiesen werden. Beispielsweise gelang es MYRBÄCK und OERTENBLAD (79), unter den fermentativen Abbauprodukten der Stärke ein Trisaccharid aufzufinden, das keine Maltosebindungen enthält, also möglicherweise den Verzweigungsstellen entstammt.

Untersuchungen an Cellulosen, die in gleicher Art wie an Stärken durchgeführt wurden, hatten folgendes Ergebnis: Nach FREUDENBERG und Mitarbeitern (75) sind 90—95 % der Bindungen β-glucosidisch. Verzweigungen sind nicht im Molekül vorhanden, da der Gehalt an Tetramethylglucose der Kettenlänge entspricht [HAWORTH und MACHEMER (49)]. Durch diese Versuche läßt

sich jedoch nicht ausschließen, daß innerhalb eines Moleküls einige andersartige glucosidische Bindungen vorhanden sind. Diese Frage wurde durch die Untersuchung der Kinetik des hydrolytischen Abbaues in konzentrierter Phosphorsäure und Verfolgung der Reaktion durch Viskositätsmessungen geklärt. Durch Verfeinerung der von EKENSTAM (80) zuerst angewandten Methode und Ausschaltung einiger Fehlerquellen kamen G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN (81) zu dem Resultat, daß in Baumwollcellulosen vom Polymerisationsgrad 1500 keine Bindungen enthalten sind, die schneller gespalten werden als β-glucosidische. Gerade dieses Beispiel zeigt deutlich, daß es durch Anwendung spezieller Methoden gelingt, auch in die Feinheiten des Baues sehr hochmolekularer Stoffe einzudringen.

Anordnung der Grundmoleküle. Wenn das Verknüpfungsprinzip der Grundmoleküle bekannt ist, so sind noch Einzelheiten über die Art ihrer Anordnung zu klären. Bei Polymerisaten aus Vinylverbindungen mit einem Monomeren sind drei Anordnungsmöglichkeiten der Grundmoleküle denkbar, wie die schematischen Formeln zeigen:

III. $-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2-$

IV. $-CH_2-CH(R)-CH(R)-CH_2-CH_2-CH(R)-CH(R)-CH_2-CH_2-$

V. $-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2-CH_2-CH(R)-CH(R)-CH_2-$

Es ist zu prüfen, ob jeweils eines dieser Schemata zutrifft oder ob alle Möglichkeiten der Anordnung in den Makromolekülen vorkommen. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen trifft für die meisten Polymerisate die Formel III zu. STAUDINGER und STEINHOFER (82), die als erste dieses Problem untersuchten, isolierten unter den thermischen Abbauprodukten von Polystyrol Dimere und Trimere, in denen sich CH_2- und CHR-Gruppen abwechselten und deren Konstitution also nur mit einer Anordnung gemäß Formel III zu vereinbaren ist. Weitere Arbeiten in dieser Richtung wurden von MARVEL und Mitarbeitern (83) ausgeführt. Es ließ sich z. B. nachweisen, daß Polyvinylalkohole durch Perjodsäure nicht oxydiert werden. Es können also keine 1,2-Diglykole mit benachbarten Hydroxylgruppen vorhanden sein. Auch hier ist also Formel III als einzige in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, wie bereits STAUDINGER, FREY und STARK vermuteten (83a). Die Polymerisation von Butadien ($CH_2=CH-CH=CH_2$) mit Alkalimetallen bzw. Alkalialkylen wurde von ZIEGLER und Mitarbeitern (84) eingehend untersucht. Durch einen Vergleich der hydrierten, relativ niedermolekularen Polymerisate mit synthetischen normalen Kohlenwasserstoffen ließ sich zeigen, daß nicht nur die 1,4-Addition stattfindet, sondern daß durch Reaktion am Kohlenstoffatom 2 verzweigte Ketten entstehen (vgl. Formel VI).

VI. $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH \atop \displaystyle \| \atop \displaystyle CH_2}{CH}-CH_2-CH=CH-CH_2-$

1,4 Baustein 1,2 Baustein 1,4 Baustein

Bei niederer Temperatur bilden sich bevorzugt verzweigte Moleküle, während durch Temperaturerhöhung die Entstehung unverzweigter Ketten begünstigt wird.

Enthalten die Substanzen mehrere Grundmoleküle, so muß auch deren Reihenfolge festgestellt werden. Makromoleküle, die verschiedene Grundmoleküle enthalten, kann man in einfacher Weise dadurch herstellen, daß man ein Gemisch von 2 oder mehr Monomeren polymerisiert. Die einfachste Annahme, daß in einem solchen Fall eine statistische Verteilung der Grundmoleküle im Mischpolymerisat vorliegt, scheint nicht zuzutreffen. Es ergab sich nämlich aus Abbauversuchen eine regelmäßige Anordnung der Monomeren.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Eiweißstoffen, die im allgemeinen eine größere Anzahl von Aminosäuren enthalten. Nachdem KOSSEL (85) gezeigt hatte, daß die Aminosäuren in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen, gelang es WALDSCHMIDT-LEITZ (86), durch fraktionierten fermentativen Abbau ihre Reihenfolge in einem Protein zu bestimmen. Das Clupein aus Heringsmilch, das ein Molekulargewicht von etwa 1700 besitzt, enthält 10 Argininreste, 1 Molekül Prolin und 4 Monoaminosäuren. Von diesen 14 Peptidbindungen spaltet die Protaminase 2 und setzt dabei 2 Argininreste in Freiheit. In dem resultierenden Clupein hydrolysiert Trypsin 4 Bindungen, ohne Bildung freier Aminosäuren. In den auf diese Weise gebildeten Di- und Tripeptiden lassen sich die Bindungen durch weitere Fermente bestimmen. Durch eine Kombination dieser Ergebnisse läßt sich die Konstitution von Clupein folgendermaßen angeben (87):

MAAMAAMAAPAAMAA

(M = Monoaminosäure, P = Prolin, A = Arginin).

Auch in anderen Proteinen, z. B. Ovalbumin, Hämoglobin und Fibrin, sollen nach BERGMANN

Tabelle 10. Anzahl der Aminosäuremoleküle in einem Eiweißmolekül.

Aminosäure	Hämoglobin (Kalb)	Ovalbumin	Fibrin
Asparaginsäure	32	16	32
Glutaminsäure	16	36	72
Prolin	12	—	32
Zystin	3	4	9
Methionin	—	12	12
Tyrosin	12	8	—
Tryptophan	—	—	18
Arginin	12	12	32
Lysin	36	12	48
Histidin	32	4	12

und NIEMANN (88) die Aminosäuren periodisch angeordnet sein. Nach ihren Angaben sind die Anzahlen der Aminosäuren in einem Eiweißmolekül Vielfache von 2 und 3. Die kleinste Zahl, in der sie ohne Rest enthalten sind, ist $288 = 2^5 \cdot 3^2$. Aus diesem Polymerisationsgrad von 288 errechnet sich durch Multiplikation mit 120, dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Aminosäuren, für das Protein ein Molekulargewicht von 34560. Dieser Wert stimmt genau mit den in der Ultrazentrifuge gefundenen Teilchengewichten überein.

Sondergruppen. Die makromolekularen Verbindungen enthalten häufig Sondergruppen verschiedenster Art. Bekannt ist der Phosphorsäuregehalt von Stärke und Glykogen sowie das Vorkommen von Kiesel- und Schwefelsäure in Pflanzenschleimen. Der Einfluß, den solche Gruppen auf die Eigenschaften der Stoffe ausüben, läßt sich am Salepmannan aus Orchideenknollen erkennen. Dieses wasserlösliche Polysaccharid enthält auf etwa 10 Mannosen 1 Acetylrest esterartig gebunden [HUSEMANN (31)]. Entfernt man diese Gruppe durch Verseifung, so erhält man „reines" Mannan, das in Wasser vollständig unlöslich ist, ähnlich einer hochmolekularen Cellulose. Das Beispiel zeigt, wie wichtig es ist, derartige Sondergruppen aufzufinden.

Auch die Cellulosen sind keine reinen Polysaccharide. Insbesondere durch die zahlreichen Untersuchungen von E. SCHMIDT und Mitarbeitern (43) wurde festgestellt, daß die Buchencellulose 0,28% Carboxyl und 0,197% Methoxyl enthält. Es kommt also auf etwa 96 Glucosereste je 1 Carboxyl- und 1 Methoxylgruppe. Die Annahme, daß dieser Gehalt an Sondergruppen ein Charakteristikum aller Cellulosen sei, hat sich jedoch nicht bestätigt [O. H. WEBER (89)]. Die Bedeutung dieser Sondergruppen ist noch nicht bekannt. Die Feststellung, daß die Polysaccharide aus verholzten Zellen besonders reich daran sind, legt die Annahme nahe, daß sie die Verknüpfung der einzelnen Zellbausteine bewirken.

Von außerordentlicher Bedeutung sind die Sondergruppen in den Eiweißstoffen, da sich gezeigt hat, daß sie die Ursache für die spezifischen Reaktionen der Proteine sind. Aus diesem überaus umfangreichen und teilweise noch ungeklärten Gebiet seien hier nur einige Beispiele angeführt. So enthalten die Proteine der Zellkerne Nukleinsäuren, das Eieralbumin, Globuline und Collagen Glucosamin. Besonders bei den Fermenten haben sich bereits interessante Ergebnisse gezeigt, die einen Einblick in den außerordentlich komplizierten Mechanismus dieser Substanzen gewähren. Nach WILLSTÄTTER (90) bestehen Fermente aus einer Trägersubstanz, dem Apoferment [ALBERS (91)], das sich in allen bisher untersuchten Fällen als Eiweißstoff erwiesen hat, und der prostethischen Gruppe oder dem Co-Ferment. Nach WARBURG (92) bedingt das Co-Ferment die spezifische Wirkungsweise des Ferments (Dehydrierung, Esterspaltung usw.), das Apoferment die Substratspezifität. Über die Art der Bindung beider Komponenten aneinander ist noch wenig bekannt. Bei der Zymase läßt sich eine Abtrennung der prosthetischen Gruppe bereits durch Dialyse herbeiführen [HARDEN und YOUNG (93)]; hier liegt also mit Sicherheit Nebenvalenzbildung vor. In einigen Fällen konnten die Co-Fermente bereits identifiziert werden. Nach WARBURG (92) spielt bei den Hydrierungen Nikotinsäureamid diese Rolle, bei Oxydationen in den Fermenten Katalase und Peroxydase das Hämin. Auch Vitamine können in Kombination mit Eiweißträgern als Ferment wirken; bekannt ist z. B. das phosphorylierte Laktoflavin (B_2) im gelben Atmungsferment (94). Für die Fermentwirkung ist nicht allein die prosthetische Gruppe verantwortlich, wie man anfänglich angenommen hat, sondern auch der Eiweißstoff. Verkleinert man z. B. die Proteinmoleküle durch fermentativen Abbau, so verliert die Substanz ihre Wirksamkeit (95). Eine genauere Kenntnis der Konstitution der Eiweißstoffe wird einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Wirkungsweise der Fermente, insbesondere der Substratspezifität, liefern.

Aus diesem Überblick über den heutigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie geht hervor, daß es auf Grund von zum Teil durchaus neuartigen Methoden bereits gelungen ist, einen weitgehenden Einblick in den Aufbau der makromolekularen Stoffe zu gewinnen, daß aber gleichzeitig noch viele Fragen sowohl auf dem Gebiete der synthetischen wie der natürlichen Stoffe der Lösung harren. (Fortsetzung folgt.)

Literaturzitate.

(1) H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926). — (2) K. HESS, Chemie der Cellulose. Leipzig 1927. Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1076 (1940). — (3) K. H. MEYER, Angew. Chem. **41**, 935 (1928). — (4) K. H. MEYER u. Mitarb., Helv. chim. acta, **23**, 865 (1940). — (5) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. B **32**, 27 (1936). — (6) H. STAUDINGER u. W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1934). — H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935). — (7) H. STAUDINGER u. E. O. LEUPOLD, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 442. Berlin: Julius Springer 1932. — (8) E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3253 (1913); **52**, 809 (1918). — (9) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Julius Springer 1932. — (10) Vgl. in TOLLENS-ELSNER, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1935. — (11) HAWORTH, HIRST u. OLIVER, J. chem. Soc. (Lond.) **1934**, 1917. — (12) W. VOSS, R. BAUER u. L. PFIRSCHKE, Liebigs Ann. **534**, 135 (1938). — (13) L. W. WISE u. F. C. PETERSEN. Ind. a. Eng. Chem., Analyt. Ed. Physics **22**, 362 (1930); **25**, 184 (1933). — (14) C. HARRIES, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2708 (1904); **38**, 3985 (1905). — (15) A. WINTERSTEIN, in Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse **4**, 1. — (16) R. WILLSTÄTTER u. L. ZECHMEISTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 722 (1929). — (17) W.N. HAWORTH u. A. LEARNER, J. chem. Soc. (Lond.) **130**, 619 (1928). — (18) R. H. KIENLE, Ind. a. Eng. Chem., Analyt. Ed. Physics **22**, 590 (1930) — J. amer. chem. Soc. **51**, 509 (1928). — (19) THE SVEDBERG u. K. O.

PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. Leipzig: Th. Steinkopff 1940. — (20) Vgl. E. LEDERER, Die Kolloidchemie der Seifen. Leipzig: Th. Steinkopff 1932. — (21) H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie. Leipzig: Th. Steinkopff 1940, S. 113, 147. — (22) H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **527**, 195 (1937). — (23) H. STAUDINGER, H. JOHNER, G. SCHIEMANN u. V. WIEDERSHEIM, Helvet. chim. Acta **12**, 962 (1929). — (24) H. STAUDINGER u. V. WIEDERSHEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2406 (1929). — (25) H. STAUDINGER u. H. WARTH, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940). — (26) H. STAUDINGER u. E. O. LEUPOLD, Ber. dtsch. chen. Ges. **67**, 304 (1934) — KL. FISCHER, J. prakt. Chem. **157**, 19 (1940). — (27) H. STAUDINGER u. G. DAUMILLER, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937). — (28) H. STAUDINGER u. R. MOHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937). — (29) H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Liebigs Ann. **530**, 1 (1937). — (30) H. STAUDINGER u. B. LANTZSCH, J. prakt. Chem. **156**, 65 (1940). — (31) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155**, 241 (1940). — (32) E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. **155**, 13 (1940). — (34) E. O. KRAEMER u. W. D. LANSING, J. physik. Chem. **39**, 153 (1935). — (35) A. DOBRY, J. Chim. physique etc. **31**, 568 (1934); **32**, 46 (1934). — (36) G. V. SCHULZ, Z. physik Chem. A **180**, 1 (1937). — (37) S. P. L. SÖRENSEN, Hoppe-Seylers Z. **106**, 1 (1919). — (38) G. S. ADAIR, Proc. roy. Soc. A **109**, 292 (1925); B **120**, 422 (1936). — (39) BURK u. GREENBERG, J. biol. Chem. **87**, 197 (1930); **98**, 353 (1932); J. STEINHARDT, Nature (London) **138**, 800 (1936). — (40) BROHULT, in SVEDBERG u. PEDERSEN, Die Ultrazentrifuge. — (41) H. STAUDINGER u. W. KERN, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Julius Springer 1932, S. 224. — (42) E. HUSEMANN, Papierfabrikant **36**, 559 (1938). — (43) E. SCHMIDT u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937). — (44) W. N. HAWORTH u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 372; **1935**, 1205; 1214, 1299. — (45) K. HESS u. F. NEUMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 721 (1937). — K. HESS u. K. H. LUNG, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1259 (1937). — (46) E. O. KRAEMER u. F. J. VAN NATTA, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932). — W. H. CAROTHERS u. F. J. VAN NATTA, J. amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933). — (47) H. STAUDINGER u. O. NUSS, J. prakt. Chem., **157**, 283 (1941). — (47a) M. BERGMANN u. H. MACHEMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930). — (48) H. STAUDINGER u. K. EDER, J. prakt. Chem., im Druck. — (49) W. N. HAWORTH u. H. MACHEMER, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 2270. — (50) Vgl. PAULI-VALKO, Kolloidchemie der Eiweißkörper. Leipzig: Th. Steinkopff 1933, S. 205. — (51) E. I. COHN, I. L. HENDRY u. A. M. PRENTISS, J. biol. Chem. **63**, 721 (1925). — (52) H. STAUDINGER, Papierfabrikant **36**, 373, 381, 473, 481. — (53) H. STAUDINGER, E. DREHER u. I. JURISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2502 (1937). — (54) W. N. HAWORTH, E. L. HIRST u. E. G. V. PERCIVAL, J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 2384. — (55) G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. B **34**, 187 (1936). — (55a) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. A **182**, 127 (1938). — (56) K. FREUDENBERG, Tannin, Cellulose, Lignin. Berlin: Julius Springer 1933, S. 131. — (57) H. STAUDINGER u. KL. FISCHER, J. prakt. Chem., im Druck. — (58) Vgl. z. B. H. H. SCHLUBACH u. C. BANDMANN, Liebigs Ann. **540**, 285 (1939). — (59) R. FORDYCE, E. L. LOVELL u. H. HIBBERT, J. amer. chem Soc. **61**, 1905 (1939). — (60) O. L. SPONSLER u. W. H. DORE, Kolloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926). — (61) A. EINSTEIN, Ann. physique **4**, 19, 289 (1906). — (62) H. STAUDINGER u. G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935). — (63) R. SIGNER u. H. GROSS, Z. physik. Chem. A **165**, 161 (1933). — (64) R. SIGNER u. P. VON TAVEL, Helvet. chim Acta **21**, 544 (1938). — (65) B. VON BORRIES u. E. RUSKA, Naturwiss. **27**, 577 (1939). — (66) E. HUSEMANN u. H. RUSKA, J. prakt. Chem. **156**, 1 (1940) — Naturwiss. **28**, 534 (1940). — (67) H. STAUDINGER u. H. SCHMIDT, J. prakt. Chem. **155**, 129 (1940) und Anm. 47. — (68) H. STAUDINGER u. J. SCHNEIDERS, Liebigs Ann. **541**, 151 (1939). — (69) G. BOEHM u. R. SIGNER, Helvet. chim Acta **14**, 1370 (1932). — (70) A. POLSON, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939). — (71) J. M. BURGERS, Zbl. **1940** II, 636. — HAUROWITZ u. MARX, Kolloid-Z. **71**, 198 (1935); vgl. auch Anm. 69. — (73) G. A. KAUSCHE, E. PFANKUCH u. H. RUSKA, Naturwiss. **27**, 292 (1939). — (74) M. VON ARDENNE, Naturwiss. **28**, 113 (1940). — (75) K. FREUDENBERG, W. KUHN u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930); **65**, 484 (1932); **66**, 19 (1933). — (76) W. Z. HASSID u. J. L. CHAIKOFF, J. biol. Chem. **123**, 755 (1938). — (77) D. I. BELL, Biochem. J. **31**, 1683 (1937). — (78) K. FREUDENBERG u. H. BOPPEL, Naturwiss. **28**, 264 (1940); Ber. dtsch. chem, Ges. **73**, 609 (1940). — (79) K. MYRBÄCK u. B. OERTENBLAD, Svensk chem. Tidskr. **50**, 284 (1938). — (80) A. AF EKENSTAM, Über die Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936. — (81) G. V. SCHULZ u. H.-J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157**, 238 (1941). — (82) H. STAUDINGER u. A. STEINHOFER, Liebigs Ann. **517**, 35 (1935). — (83) C. S. MARVEL u. C. E. DENOON, J. amer. chem. Soc. **60**, 1045 (1938). — (83a) H. STAUDINGER, K. FREY u. W. STARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1782 (1927). — (84) K. ZIEGLER u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. **511**, 13 (1934); **542**, 90 (1939). — (85) A. KOSSEL u. H. D. DAKIN, Hoppe-Seylers Z. **41**, 414 (1904). — (86) E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Hoppe-Seylers Z. **197**, 213 (1931); **236**, 181 (1935). — (87) K. FELIX u. MAGER, Z. physiol. Chem. **249**, 111 (1937). — (88) M. BERGMANN u. C. NIEMANN, J. biol. Chem. **110**, 471 (1935); **118**, 301 (1937); **122**, 577 (1938). — (89) O. H. WEBER, J. prakt. Chem. Staudinger-Sonderheft 1941. — (90) R. WILLSTÄTTER, Hoppe-Seylers Z. **123**, 5, 59 (1922). — (91) H. ALBERS, Z. angew. Chem. **1936**, 448. — (92) WARBURG, CHRISTIAN u. GRIESE, Biochem. Z. **274**, 116 (1934). — (93) HARDEN u. YOUNG, Proc. chem. Soc. **21**, 189 (1905). — (94) WARBURG u. CHRISTIAN, Naturwiss. **20**, 688 (1922); Biochem. Z. **263**, 288 (1934). — (95) NORTHROP, J. gen. Physiol. **17**, 165 (1933).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Konvektive Anreicherung gelöster Stoffe.

Anläßlich eines Versuches, die CLUSIUSsche Thermodiffusion[1]) für die Trennung von chemisch gleichartigen Proteinen ungleichen Molekulargewichts anzuwenden, haben wir ein eigentümliches Konvektionsphänomen beobachtet. Die in Frage stehende Erscheinung könnte möglicherweise für die Erzeugung hochkonzentrierter Lösungen von empfindlichen Stoffen eine gewisse Bedeutung erlangen, und so glaubten wir, eine kurze Mitteilung darüber könnte von Interesse sein.

Eine Hämoglobinlösung wurde in einer dünnen, vertikal stehenden Schicht (0,1—0,5 mm) zwischen zwei Temperierkammern eingeschlossen. Als trennende Wand dienten

Mikroskopdeckgläser (Dicke 0,14 mm), und die Dicke der Lösungsschicht wurde durch eine Gummipackung bestimmt. Die äußeren Wände der Temperierkammern waren aus gewöhnlichem Glas, so daß man durch die rote Schicht sehen konnte. Die Höhe der Schicht war 14 mm, die Breite 40 mm. Durch die Temperierkammern wurde kaltes (10°) und warmes (40°) Wasser geleitet. Mit Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit der Gläser bedeutet das etwa 10° Temperaturdifferenz zwischen kalter und warmer Wand der Lösungsschicht. Bei der Zusammensetzung des Apparates wurden kleine Luftblasen in dem Zwischenraum erzeugt, die fest zwischen den Deckgläsern lagen. Fig. 1 zeigt das schöne Konvektionsphänomen, das schon nach einigen Minuten auftritt. Von den Blasen laufen Streifen konzentrierter Hämoglobinlösung nach unten und verdünnter nach oben. Die Länge der Streifen erreichte 3—4 mm. Nach einigen Stunden hatte der Effekt eine beträchtliche Konzentrationserhöhung am Boden des Apparates erzeugt und eine entsprechende Verdünnung im oberen Teil. Die Anreicherung im unteren Teil konnte so weit gehen, daß sich ein Brei von Hämoglobin bildete. Der Brei löste sich spielend in Wasser, und es konnte keine Denaturierung beobachtet werden. Aus einer halbgesättigten Lösung von Kupfersulfat wurden große Kristalle gewonnen.

Die Luftblasen sind für das Phänomen nötig. Kleine Tropfen von Toluol oder Quecksilber geben keinen Effekt.

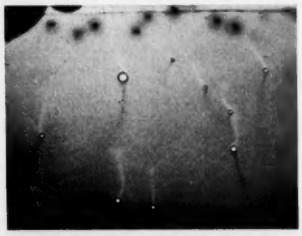


Fig. 1. Konvektionsstreifen in einer Hämoglobinlösung mit einer Konzentration von 10 %. Dicke der Schicht 0,1 mm. Temperaturdifferenz zwischen den Innenseiten der Glaswände etwa 10°. $2^1/_2$mal Vergrößerung. Die nichtfokussierten schwarzen Punkte am oberen Rand rühren von Blasen in der Außenkammer her.

Um diesen Konzentrierungseffekt besser ausnützen zu können, wurde ein größerer Apparat gebaut mit einer Höhe von 10 cm, einer wirksamen Fläche von etwa 130 cm^2 und planen Wänden aus vernickeltem Messing. Um die Luftblasen zu erzeugen und an ihrem Platz festzuhalten, wurde die eine Wand mit etwa 300 kleinen, halbsphärischen Ausbohrungen von 1 mm Diameter versehen. Die Luftblasen konnten auch durch Fettklümpchen auf einem grobporigen Tüllstück erzeugt werden, das zwischen die Wände hineingelegt wurde. Durch die Maschen des Netzes wurden die Blasen festgehalten. Die kleinen Ausbohrungen gaben jedoch gleichmäßigere Verteilung der Blasen. Der Apparat war unten mit einem Rohr für Entleerung versehen. Nach beendetem Versuch wurden Portionen der Lösung dadurch abtropfen gelassen und die Konzentration durch Eindunsten bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß eine 10proz. Hämoglobinlösung nach 20 Stunden am Boden eine Konzentration von mehr als 20 % erreicht hatte. Eine $3^1/_2$proz. NaCl-Lösung gab nach 28 Stunden 12 % NaCl am Boden. Hierfür waren natürlich beträchtliche Energiemengen verbraucht worden.

Wir glauben, das Phänomen ganz einfach wie folgt erklären zu können. Das Lösungsmittel destilliert von der warmen Wand zur kalten durch die Blase, und dadurch entsteht eine Konzentrationserhöhung an der warmen und eine Erniedrigung an der kalten Wand. Durch Konvektion entstehen dann die Streifen. Dieser Konvektion wirken die Temperaturdifferenzen in der Lösung entgegen. Die Dichtedifferenz, die durch eine Konzentrationsdifferenz von z. B. 3 % Hämoglobin entsteht (~0,75 %), ist jedoch so groß wie die durch 30° Temperaturerhöhung (10—40°) erzeugte, so daß die Konvektion aus Konzentrationsdifferenzen überwiegen kann.

Ein Lösungsmittel mit negativem thermischem Ausdehnungskoeffizient würde bessere Resultate der Konzentrierung geben, denn dann würden ja die Dichtedifferenzen durch Konzentrierung und Temperaturdifferenzen in derselben Richtung wirken. Wir haben Versuche mit Wasser zwischen 0° und +4° gemacht, aber die möglichen Temperatur- und Dampfdruckdifferenzen sind so klein, daß keine merkbare Verbesserung der Versuchsresultate erreicht wird.

Die beschriebene Methode kann zur raschen und milden Anreicherung gelöster Stoffe dienen, speziell von Proteinen und anderen Substanzen, die wärmeempfindlich sind oder leicht denaturiert werden.

Upsala (Schweden), Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, den 19. März 1941.

NILS GRALÉN. THE SVEDBERG.

[1]) K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. **26**, 546 (1938) — Z. physik. Chem. B **44**, 397 (1939).

Über experimentelle chromatische Adaptation bei grünen und braunen Meeresalgen.

Wir haben schon früher[1]) gezeigt, daß grüngefärbte, einzellige Chlorophyceen in der Ausnutzung farbigen Lichtes bei gleicher und die Photosynthese begrenzender Intensität (300—500 Lux) sich wesentlich anders verhalten, als braungelbe, zentrische Meeresdiatomeen. Grüne Algen assimilierten und wuchsen im grünen Licht am schlechtesten, braune am besten. Beide Algen nutzen mit größtem Vorteil die ihrer Eigenfarbe komplementäre Lichtqualität, so wie das von MONTFORT[2]) bereits für Phaeophyceen behauptet worden war. Dies wurde als Folge der Mitwirkung des Carotinoidkomplexes bei der Lichtausnutzung gedeutet. Wenn solche Algen längere Zeit hindurch in intensitätsgleichem farbigem Licht kultiviert werden, so verändern sie zum Teil sichtbar ihre Eigenfarbe. Diatomeen werden im grünen Licht dunkelbraun, im roten aber gelblich. Sie verändern aber auch ihre photosynthetische Lichtausnutzung. So bleibt der Quotient $\frac{\text{Photosynthese im grünen Licht}}{\text{Photosynthese im roten Licht}}$ (bei 500 Lux) nicht gleich, z. B.:

Vorkultur	Chlorella (Grünalge)	Chaetoceras (gelbbraune Diatomee)
Im roten Licht	0,65	1,12
Im grünen Licht	0,81	1,26
Im blauen Licht	0,81	1,21

Daraus ergibt sich in großen Zügen, daß die Leistung der Algen in jenem Licht am größten ist, in dem sie kultiviert worden sind. Die Leistungsänderung scheint mit der Änderung der Eigenfarbe zusammenzuhängen. Solche experimentelle chromatische Adaptation ist von Blau- und Rotalgen seit langem bekannt. Sie konnte dort auf eine Veränderung des Verhältnisses verschiedener, assimilatorisch wirksamer Porphinfarbstoffe zurückgeführt werden. HARDER SIMONIS und BODE[3]) haben ähnliche, in quantitativer Hinsicht jedoch wesentlich schwächere Erscheinungen auch bei höher organisierten Pflanzen beobachtet (Helodea, Fontinalis). Diese Arbeiten werden durch unsere Untersuchungen gesichert. Die Diatomeen besitzen im Gegensatz zu den grünen Pflanzen neben Carotinoiden nur einen Porphinfarbstoff (Chlorophyll a)[4]). Bei ihnen kann die chromatische Adaptation deshalb nur auf einer Änderung des Carotinoidkomplexes oder auf einer Verschiebung des Verhältnisses $\frac{\text{Chlorophyll a}}{\text{Carotinoiden}}$ beruhen. Obwohl dahingestellt bleiben muß, ob es sich dabei in erster Linie um eine quantitative Änderung der molaren Konzentration der einzelnen Pigmente oder um eine qualitative Änderung des molekularen Gefüges eines hypothetischen Chlorophyll-Carotinoid-Träger-Komplexes

[1]) Planta (Berl.) **30**, 289 (1939); **31**, 726 (1941) — Ber. dtsch. bot. Ges. **58**, 151 (1940).

[2]) Kieler Meeresforsch. **2**, 301 (1938); **3**, 17 (1938).

[3]) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, VI. **2**, 129 (1936); **3**, 129, 135 (1938). — Jb. Bot. **89**, 208 (1940).

[4]) A. SEYBOLD u. K. EGLE, Jb. Bot. **86**, 50 (1938).

handelt, sehen wir in unseren Versuchen einen weiteren Beweis zugunsten der Vorstellung, daß die Carotinoide bei der Lichtausnutzung im Zuge der Photosynthese eine wichtige Rolle mitspielen. Beachtlich ist, daß die Umstellung des chromatischen Apparates auf eine neue Lichtqualität nur sehr unvollkommen und auch recht langsam erfolgt. Diatomeen werden im Rot keineswegs grün. Und trotz täglicher Zellteilung benötigen unsere Algen 1—3 Wochen, um das mögliche Ausmaß der Adaptation zu erreichen, niedere Lichtintensitäten vorausgesetzt.

Königsberg i. Pr., Botanisches Institut, den 28. März 1941.
K. Mothes. H. Sagromsky.

Besprechung.

Festschrift für Elis Strömgren. Astronomical Papers, dedicated to Elis Strömgren. 348 S. u. 1 Bildnis. 20 cm × 26 cm. Preis: dän. Kr. 35.—.

Als Elis Strömgren am 31. Mai 1940 seinen 70. Geburtstag beging, waren die internationalen wissenschaftlichen Verbindungen durch die kriegerischen Auseinandersetzungen auf dem Kontinent bereits stark gestört. So ist es gekommen, daß dieser Tag weniger allgemeine Beachtung gefunden hat, als sonst bei der Bedeutung dieses Mannes gerade für die Pflege der internationalen Verbindungen wohl geschehen wäre. So ist auch die Festschrift verspätet erst zum Jahresende erschienen und mußte auf einige Beiträge verzichten, deren Verfasser durch die Zeitumstände an der Fertigstellung verhindert worden sind. Wenn trotzdem ein so stattlicher Band zustande gekommen ist, so ist das wohl nicht zuletzt dem frühzeitigen Bemühen Lundmarks zu verdanken, der selbst neben der allgemeinen Würdigung des Jubilars im Vorwort und einem Beitrag „On the Determination of Stellar Mass Values" noch als Anhang eine umfassende Bibliographie des gesamten Schaffens von Elis Strömgren geliefert hat. Man wird ihm dafür ganz besonderen Dank wissen, denn diese Zusammenstellung vermittelt so recht einen Eindruck von der umfassenden wissenschaftlichen und organisatorischen Tätigkeit des nun offiziell in den Ruhestand Getretenen.

Unter den wissenschaftlichen Beiträgen nehmen die zur Himmelsmechanik, entsprechend der Hauptarbeitsrichtung Strömgrens, einen großen Raum ein. Grammel, Stuttgart, gibt einen „Beitrag zur Lösung des Dreikörperproblems", Hagihara, Tokyo, eine „Application of Matrix Method to Integration Problems in Celestial Mechanics"; Heumann, Stockholm, greift ein altes Strömgrensches Problem auf: „Über Bewegungsformen in Globular Clusters"; Möller, Kopenhagen, ergänzt die auf den Gebrauch von Rechenmaschinen zugeschnittenen Methoden zur Lösung der Keplerschen Gleichung für den bisher noch nicht behandelten Bereich der Exzentrizitäten 0,7 bis 0,9; Sundman, Helsingfors, befaßt sich mit einer „Démonstration nouvelle du Théorème de Poisson sur l'Invariabilité des grands Axes"; Wintner, Baltimore, behandelt „Spherical Equidistributions and a Statistics of Polynomials which occur in the Theory of Perturbations". Die allgemeinen Probleme der Dynamik von Sternsystemen kommen zur Sprache in den Aufsätzen von Chandrasekhar, Yerkes Observatory: „The Fundamental Principles of Stellar Dynamics", von Eddington, Cambridge E.: „The Speed of Recession of the Extragalactic Nebulae" und von Lindblad, Stockholm: „On some Principal Questions in the Theory of the Galaxy and the Spiral Nebulae", während spezielle Bahnbestimmungen spektroskopischer Doppelsterne in den Beiträgen von O. Struve, Yerkes Observatory: „The Spectroscopie Binary μ^1 Scorpii" und Julie M. Vinter-Hansen, Lick Observatory: „The Multiple System of Castor" behandelt werden.

Der Rest der Aufsätze gilt verschiedenen Gegenständen von zum Teil besonderer Aktualität. Aus dem Kreis der stellarastronomischen Untersuchungen in Lund stammen: Gyllenberg, „On the Frequency of Large Proper Motions", Holmberg, „On the Relation between Luminosity and Mass for a Stellar System", Reiz, „On the Fundamental Equation of Stellar Statistics". Der interstellaren Absorption ist eine Untersuchung von Wallenquist, Upsala, „On the Space Reddening in the Sagittarius and Ophiuchus Regions of the Milky Way" gewidmet. Schönberg, Breslau, teilt umfangreiche „Untersuchungen über die Jupiteratmosphäre" mit.

Als einer der wertvollsten Beiträge zu der Festschrift darf wohl der von B. Strömgren, Kopenhagen, „On the Chemical Composition of the Solar Atmosphere" bezeichnet werden. Einmal ganz allgemein sachlich, weil hier eine der brennendsten Fragen der Astrophysik vorbildlich behandelt wird, zum anderen für E. Strömgren im besonderen, weil sich hier der Sohn, in dessen Hände er beim Rücktritt vom Amt die Leitung der Kopenhagener Sternwarte übergeben durfte, erneut als Meister beweist.

Festschriften wie die vorliegende haben ihrer Natur nach uneinheitlichen Charakter. Das Wirken dessen, dem sie gewidmet ist, hat sich nicht darauf beschränkt, eine Reihe von Schülern heranzuziehen, die dann mehr oder weniger auf dem vom Lehrer erschlossenen Arbeitsgebiet weiter vordrangen. Strömgrens Lebenswerk ist umfassender und hat neben dem einen Schwerpunkt, den Untersuchungen zum eingeschränkten Dreikörperproblem, noch einen zweiten, der ihn mit den Astronomen der ganzen Welt zusammenführte, in der Pflege des internationalen Gedankenaustausches. Seinem Bemühen ist es in erster Linie zu verdanken, wenn die Verbindung unter den Astronomen aller Länder selbst während des Weltkrieges nie abgerissen ist und der wichtige astronomische Telegrammverkehr hat aufrechterhalten werden können. In den für uns so schweren Nachkriegsjahren ist vor allem er es gewesen, der, lange Jahre Präsident der Astronomischen Gesellschaft, nie müde wurde, an der Ausgleichung von Gegensätzen und an der Beseitigung der Ausschließungsbestimmungen der Unionen zu arbeiten. Und auch heute, da wieder die auf internationalen Austausch angewiesene Arbeit bedroht ist, empfinden wir dankbar das Wirken der Zentralstelle für astronomische Telegramme in Kopenhagen.

So kommt es, daß der Gesamteindruck der Festschrift nicht bestimmt wird durch die Beiträge von Schülern, sondern mehr durch die von Freunden und Verehrern aus aller Welt. Und man darf sicher sein, daß, wenn ein Verzeichnis derer aufgestellt würde, die — unter günstigeren äußeren Umständen — gerne einen Beitrag geliefert hätten, kaum ein Name fehlte, der irgendwie Klang hat in der astronomischen Welt.

H. Kienle, Potsdam.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

Elektronen-Übermikroskopie

Physik · Technik · Ergebnisse

Von

Manfred von Ardenne

Mit einem Titelbild, einer photographischen Tafel und 404 Abbildungen

XVI, 393 Seiten. 1940. RM 54.—; gebunden RM 57.60

Aus den Besprechungen:

Verfasser hat eine ebenso umfassende wie sachverständige, wesentlich auf eigenen Forschungen ruhende Darstellung der Elektronenmikroskopie gegeben . . .

Der Gesamteindruck des reich und schön illustrierten Buches ist, daß hier ein vielseitig begabter, erfindungsreicher Techniker mit eindringendem Fleiß zahllose Schwierigkeiten gemeistert hat . . .

Aus der zusammenfassenden Übersicht der bisher gewonnenen Ergebnisse seien erwähnt: die Sichtbarmachung sehr großer Molekeln (z. B. Hämozyanin), von kolloiden Metallteilchen, der (kristallinen) Elemente von Stauben und Rauchen, der Partikel von Farbstoffen und Katalysatoren, der Struktur von Polyoxymethylenkristallen, von Kautschuk, photochemischen Reaktionsprodukten. Unter den biologischen Anwendungen sind besonders bemerkenswert und aufschlußreich die Untersuchungen von Viren, Bakterien, Bakteriophagen, Spirochäten, Fibrin . . .

Der Verfasser hat sich mit seinen Forschungen, seinen genialen technischen Gaben, seinem grundlegenden Werke für alle Zeit einen Platz in der Geschichte der Elektronenmikroskopie gesichert. *„Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie"*

Ein Fachmann ersten Ranges auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie hat dieses Werk verfaßt, das in klarer und durch außerordentlich zahlreiche, instruktive Abbildungen erläuterter Darstellung zunächst die allgemeinen Grundlagen des Verfahrens und anschließend die Einrichtungen der verschiedenen Apparaturen (Elektronenmikroskop, Elektronensondenmikroskop, Stereo- und Dunkelfeld-Übermikroskop) behandelt. Die Lektüre des physikalisch-technischen Teiles setzt Kenntnisse voraus, die wohl nicht bei allen vorhanden sein dürften, welche die Elektronenmikroskopie zur Lösung bestimmter Probleme ihrer Spezialfächer heranzuziehen wünschen. Wer indes in dieser Hinsicht nicht gehemmt ist, wird sich schon beim Studium dieser Abschnitte ein Urteil bilden können einerseits über die gewaltigen Fortschritte in der Konstruktion der Apparate, im Ausbau ihrer theoretischen Basis und in der Erweiterung ihres Anwendungsbereiches, andererseits aber auch über die Grenzen, welche den einschlägigen Methoden gezogen sind . . . Nach der Ansicht des Verfassers scheinen sich zwei Wege der weiteren Entwicklung der Elektronen-Übermikroskopie schon heute abzuzeichnen: die Herstellung einfacher und leicht bedienbarer Apparate, welche auch von den nicht spezialistisch geschulten Personen verwendet werden können, und zweitens die Steigerung des Auflösungsvermögens der kostspieligen, große Schulung erfordernden und bisher nur in wenigen Exemplaren vorhandenen Konstruktionen bis zum erreichbaren Optimum. Jedem, der angesichts der schon erzielten Resultate nicht zurückbleiben und die zu erhoffende Entwicklung mitmachen will, und jedem, der sich bei seinen „Problemstellungen" von der elektronenoptischen Technik Aufschlüsse und neue Ausblicke verspricht, wird sich in dieses Buch vertiefen müssen. *„Klinische Wochenschrift"*

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie

Von

H. J. Emeléus und **J. S. Anderson**

D. Sc., A. R. C. S. Ph. D., A. R. C. S.

Imperial College of Science and Technology, London

Übersetzt von Dipl.-Chem. **Kurt Karbe**, Greifswald

Mit 55 Abbildungen. XI, 519 Seiten. 1940

RM 22.50; gebunden RM 24.—

Es gibt auf dem Gebiete der anorganischen Chemie eine große Zahl von ausgezeichneten Lehrbüchern, welche den Studenten mit den Grundlagen dieses Gebietes vertraut machen; hingegen fehlt aber ein Buch, das dem älteren Studenten und fortgeschrittenen Leser die modernen Entwicklungslinien der wissenschaftlichen Chemie und die theoretischen Deutungen der neuesten Fortschritte übermittelt. Diese Lücke soll die vorliegende Darstellung schließen. Das Buch gibt einen Überblick über verschiedene in den beiden letzten Jahrzehnten auf einigen Entwicklungszweigen der anorganischen Chemie erzielte Fortschritte und versucht, diese Erkenntnisse zu der gesamten Chemie in Beziehung zu bringen.

Da es für den mit dem periodischen System bereits vertrauten Leser bedeutend eindringlicher und lehrreicher ist, die Verbindungsklassen und einzelnen Gebiete für sich im Zusammenhang dargestellt zu finden, sind die Verfasser von dem üblichen Wege der gruppenweisen Besprechung der Elemente auf Grund des periodischen Systems abgewichen. Statt dessen wurde eine Einteilung in einzelne unabhängige, in sich geschlossene Kapitel vorgenommen. Da bei der modernen anorganischen Chemie die physikalisch-chemischen Methoden eine ausschlaggebende Rolle spielen und in immer stärkerem Maße einen bestimmenden Einfluß auf die zukünftige Entwicklung nehmen werden, so wurde ein starker Nachdruck auf die physikalische und physikalisch-chemische Seite der Probleme gelegt. Von der Auswahl des Stoffes und der Fülle des gebotenen Tatsachenmaterials kann man sich leicht an Hand der untenstehenden Inhaltsübersicht überzeugen.

Das Buch ist so gehalten, daß es bei Dozenten, wissenschaftlichen Forschern, chemisch interessierten Lehrern und fortgeschrittenen Studenten Interesse finden dürfte. Einige Abschnitte sind jedoch von so allgemeiner Bedeutung, daß sie auch bereits für jüngere Studenten geeignet sind. Darüber hinaus wird das Buch gewiß auch von Chemikern begrüßt werden, die auf anderen Gebieten arbeiten, wie es überhaupt auch dem Wissenschaftler der Nachbardisziplinen (Mineralogen, Physikern usw.) zum Kennenlernen der neuen Forschungsergebnisse gute Dienste leisten wird.

Es handelt sich bei dem Buch zwar um eine englische Darstellung, doch ist der starke Anteil der deutschen Forschung an der Entwicklung der einzelnen Gebiete in umfangreichem Maße berücksichtigt, wie aus den zahlreichen Literaturhinweisen und Zitaten zu ersehen ist. Das Buch ist daher auch für Unterrichtszwecke sehr geeignet, da es das beschriebene Gebiet als eine noch aufnahmefähige experimentelle Wissenschaft darstellt, die für die Entwicklung neuer experimenteller Verfahren und der Erforschung wenig bekannter Gebiete noch unbegrenzte Möglichkeiten bietet.

Inhaltsübersicht:

Atombau und Periodisches System. — Atomgewicht und Isotopie. — Molekularstruktur anorganischer Verbindungen. — Koordinationsverbindungen und anorganische Stereochemie. — Polysäuren und Silikate. — Wasserstoff und die Hydride. — Freie Radikale mit kurzer Lebensdauer. — Nichtmetalloxyde und verwandte Stoffe. — Die neueste Chemie der Nichtmetalle. — Die Peroxyde und Persäuren. — Neuere Chemie der Metalle. — Metallcarbonyle, -nitrosyle und verwandte Verbindungen. — Intermetallische und Einlagerungsverbindungen. — Reaktionen im flüssigen Ammoniak und verflüssigten Schwefeldioxyd. — Radioaktivität und Atomzerfall. — Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Für den Textteil verantwortlich: Fritz Süffert in Berlin W 9; für den Anzeigenteil: Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 4. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Printed in Germany.